



Transformations de l'isopropanol sur solides aluminiques : une approche mixte expérimentale / modélisation multi-échelle

Kim Larmier

► To cite this version:

Kim Larmier. Transformations de l'isopropanol sur solides aluminiques : une approche mixte expérimentale / modélisation multi-échelle. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066396 . tel-01282594

HAL Id: tel-01282594

<https://theses.hal.science/tel-01282594>

Submitted on 4 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

ED 397

Laboratoire de Réactivité de Surface / Equipe Catalyse

**Transformations de l'isopropanol sur solides aluminiques :
Une approche mixte expérimentale / modélisation
multi-échelle**

Par Kim Larmier

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par Mme Hélène Pernot et M. Eric Marceau

Soutenance prévue le 2 septembre 2015

Devant un jury composé de :

M. Christophe Copéret , Professeur, ETH Zürich	Rapporteur
M. Arnaud Travert , Maître de Conférences, Université de Caen	Rapporteur
M. Franck Dumeignil , Professeur, Université de Lille	Examineur
M. Ludovic Jullien , Professeur, Ecole Normale Supérieure	Examineur
Mme Carine Michel , Chargée de Recherche, ENS de Lyon	Examinatrice
Mme Catherine Pinel , Directrice de Recherche, IRCELYON	Examinatrice
Mme Hélène Pernot , Professeur, UPMC	Directrice de thèse
Mme Céline Chizallet , Ingénieure de Recherche, IFPEN	Examinatrice

Résumé

La valorisation de la biomasse lignocellulosique en molécules plateforme pour l'industrie chimique rend nécessaire l'adaptation des méthodes de raffinage à la transformation de composés organiques oxygénés. La déshydratation des alcools connaît dans ce contexte un fort regain d'intérêt. Les travaux de cette thèse s'attachent à comprendre à l'échelle moléculaire la réactivité d'un alcool modèle (isopropanol) sur catalyseurs aluminiques, au travers d'une étude mettant en jeu expériences et modélisation aux échelles moléculaire (DFT) et du réacteur (modélisation cinétique). En combinant expériences de spectroscopie infrarouge, mesures cinétiques et modélisation moléculaire appliquée à l'adsorption et aux chemins réactionnels de l'isopropanol sur l'alumine gamma, il est montré que la réactivité de cet alcool est principalement gouvernée par la facette (100) de l'alumine. Les formations compétitives de propène, majoritaire, et de diisopropyléther, minoritaire, impliquent un même intermédiaire alcoolate, adsorbé sur un atome d'aluminium acide de Lewis, qui évolue soit par élimination directe d'une molécule d'eau (mécanisme E2), soit par condensation avec une seconde molécule d'alcool adsorbée à proximité (mécanisme S_N2). Un modèle microcinétique fondé sur ce site unique de réaction, incluant de surcroît la décomposition de l'éther en isopropanol et en propène, permet de reproduire les résultats expérimentaux à condition de prendre en compte l'effet de molécules d'eau et d'alcool co-adsorbées dans l'environnement du site actif, la formation de dimères eau - intermédiaire et la stabilisation de la seconde molécule d'alcool contribuant à l'ajustement du rapport éther/propène.

Abstract

The upgrading of lignocellulosic biomass into strategic molecules for the chemical industry requires the adaptation of refining procedures to the transformation of oxygenated species. In this context, the dehydration of alcohols has seen renewed interest over the last decade. The work presented here aims at unravelling the reactivity of a model alcohol (isopropanol) over aluminic catalysts at the molecular scale. To this purpose, a study combining experiments and modelling at the molecular scale (DFT) and at the reactor scale (kinetic modelling) has been set up. By combining infrared spectroscopic experiments, kinetic measurements and molecular modelling of the adsorption and reaction pathways of isopropanol on gamma alumina, it is shown that this reactivity is mainly governed by the (100) facets of alumina. The competing formation of propene (major product) and diisopropylether (minor product) involves a common alcoholate intermediate adsorbed on a Lewis acidic aluminium atom, either by direct elimination of a water molecule (E2 mechanism) or by condensation with a second alcohol molecule adsorbed in vicinity (S_N2 mechanism). A micro-kinetic model involving this single reaction site and including the transformation of the ether into isopropanol and propene allows reproducing the experimental results, provided that the effect of co-adsorbed water and alcohol molecules in the environment of the active site is taken into account, as the formation of water – intermediate dimers and the stabilization of the second alcohol molecule both contribute to an adjustment of the ether/propene ratio.

Mots-clés

Catalyse Hétérogène ; Déshydratation des alcools ; Alumine γ ; Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ; Modélisation cinétique ; Cinétique

Remerciements

Ma thèse de Doctorat a été réalisée au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) de l'UPMC, en collaboration avec la division Catalyse et Séparation de l'IFPEN de Lyon. Je remercie à ce titre Madame Claire-Marie Pradier, directrice du LRS jusqu'en septembre 2014, et Madame Hélène Pernot, qui lui a succédé à ce poste, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je remercie également Messieurs Denis Guillaume, directeur de la division Catalyse et Séparation à IFPEN et Tivadar Cseri, chef du groupe Catalyse par les Métaux et Solides Acido-Basiques (IFPEN) pour leur accueil à IFPEN et pour avoir suivi mes travaux au cours de ces années.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été co-dirigés par Madame Hélène Pernot et Monsieur Eric Marceau. Je leur adresse à tous deux mes plus chaleureux remerciements. Je leur dois mon intérêt pour la catalyse hétérogène, qu'ils ont fait naître et se développer au cours de mes études à l'ENS et à l'UPMC. La disponibilité dont ils ont fait preuve à mon égard, l'expertise qu'ils m'ont transmise, mais aussi la grande confiance qu'ils m'ont témoignée et la liberté qu'ils ont su me laisser ont fait de ces années de thèse une expérience extrêmement formatrice et enrichissante. Je les remercie également grandement pour m'avoir permis de partir régulièrement en conférence pour présenter mes travaux, pour m'avoir fait confiance pour l'encadrement de stagiaires, et pour les encouragements et l'aide qu'ils m'ont apportés pour la suite de mon parcours en recherche.

Le suivi des aspects de modélisation a été assuré par Madame Céline Chizallet, ingénieure de recherche à IFPEN. Je la remercie également tout particulièrement ; d'abord, pour m'avoir accueilli à l'IFP au cours d'un stage précédent, et m'avoir formé aux techniques de calculs de modélisation moléculaire à cette occasion, formation qui s'est encore enrichie durant la thèse ; ensuite, pour son enthousiasme et son soutien constant au cours de la thèse, pour toutes les discussions scientifiques que nous avons eues lors des réunions à Lyon, et pour sa disponibilité (quoiqu'elle en dise !) ; et enfin pour tout l'appui qu'elle m'a fourni dans la recherche d'un post-doctorat.

Tous trois ont apporté une aide cruciale dans l'avancée de la réflexion scientifique sur le sujet, pour concilier les résultats des approches expérimentales et théoriques, et pour en faire émerger un tout cohérent. Les occasions au cours desquelles nous avons été réunis resteront dans mes souvenirs pour la qualité des discussions comme pour la bonne humeur constante

qui s'en dégageait. Ils ont également apporté une contribution décisive à la rédaction de ce manuscrit, ce qui m'a beaucoup appris, et dont je leur suis extrêmement reconnaissant.

Je tiens à remercier Sylvie Maury et Nicolas Cadran d'IFPEN, qui ont également suivi régulièrement ce projet avec intérêt, au cours des diverses réunions qui ont jalonné la thèse, et qui ont contribué à la discussion scientifique sur de nombreux points. Ils m'ont épaulé par leurs relectures pertinentes des présentations orales, du rapport à mi-thèse et de ce manuscrit. Du même institut, je souhaite exprimer ma gratitude à André Nicolle, auprès de qui j'ai pu m'initier aux arcanes de la modélisation cinétique, et qui a montré un enthousiasme pour ce projet dont je lui suis très reconnaissant, ainsi qu'à Pascal Raybaud pour les avis éclairés qu'il a su me donner au sujet des résultats de modélisation moléculaire.

Je tiens à remercier Anne-Félicie Lamic-Humblot pour m'avoir formé pour les études cinétiques en réacteur ouvert au LRS, et pour avoir encadré avec moi deux étudiants en stage, et Guillaume Laugel pour son aide passée et future pour la mise en place du bâti de microcalorimétrie. Les expériences de spectroscopie infrarouge ont été menées avec l'assistance indispensable de Jean-Marc Krafft, que je remercie chaleureusement. J'exprime également ma gratitude à Christophe Calers, qui a réalisé les expériences d'XPS, ainsi qu'à Yannick Millot pour les expériences de RMN de l'aluminium. Je remercie également le personnel administratif du LRS, Annie Mettendorff, Sonia M'Barek et Sabine Meme, pour leur assistance discrète mais rassurante pour résoudre les soucis matériels du quotidien. Enfin, que Michel Che trouve ici un témoignage de ma reconnaissance, lui par qui j'ai été introduit au laboratoire.

J'ai également eu la chance d'encadrer le travail d'étudiants venus faire un stage au LRS. Pour leur motivation et leur curiosité, j'exprime mes chaleureux remerciements à Laetitia Thomas, Johnny Abboud et Antoine Bach, avec qui il a été vraiment très agréable et très instructif de travailler. Je leur souhaite à tous trois le meilleur pour la suite.

Je remercie sincèrement Messieurs Christophe Copéret et Arnaud Travert de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que Mesdames Carine Michel et Catherine Pinel et Messieurs Ludovic Jullien et Franck Dumeignil pour avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse.

Ces années de thèse ont par ailleurs été l'occasion pour moi d'exercer en tant qu'enseignant au sein des parcours de formation de l'UPMC. Je remercie l'ensemble du personnel de l'université que j'ai été amené à côtoyer à ce titre, et avec qui mes relations furent aussi cordiales que constructives.

Enfin, cette thèse n'aurait certainement pas été tout à fait la même sans toutes les relations, certes moins formelles, au laboratoire ou en-dehors, qui rendent le quotidien plus agréable, ajoutant aux joies ou atténuant les peines qui ont émaillées ces trois années, et qui font – m'a-t-on dit – le sel de la recherche. Je remercie tout particulièrement mes collègues et non moins amis du LRS, qui ont eu la patience de me supporter pendant tout ce temps, moi et mes plaisanteries odieuses, parfois même à l'extérieur du labo pour les plus téméraires : Claire, artiste à qui je dois une contribution à l'esthétique de ce manuscrit que je crains d'être bien incapable de lui rendre un jour ; Cédric, fidèle voisin, pour toutes les discussions sur des thèmes allant de la stabilité des faces de l'alumine γ aux favoris de Roland Garros ; Sarah, Manel, et Antonio, dont j'ai un temps partagé le bureau ; Thomas, Tesnim, Noémie, Jane, Alice, Camella, Chyrine, Rafal, très chers compagnons d'infortune ; Antoine et Joan, plus-tout-à-fait-thésards ; Christophe C. et Laetitia, permanents tentant de se faire passer pour des non-permanents. D'une manière générale, merci à l'ensemble des habitants du LRS avec qui j'ai eu des interactions cordiales : Xavier, Laurent, Christophe M., Vincent, Jessem, Frédéric, Lina, Zhao, et bien d'autres... Merci également à mes amis, notamment aux sabreurs de l'Escrime Club Etudiantin de Paris, qui ont – littéralement pour certains ! – donné de leurs personnes pour m'offrir un exutoire salutaire pour le corps et l'esprit, indéfectiblement tout au long de ces trois années. Un grand merci à ma famille pour son soutien sans faille, et pour avoir eu le bon goût d'essayer de comprendre de quoi parlent mes travaux au-delà du mot « alcool ». Et je remercie du fond du cœur Cécile, pour avoir réussi à gérer mes pires sautes d'humeur comme mes plus grands moments d'euphorie. Vaste programme !

Table des Matières

<u>Introduction générale.....</u>	<u>1</u>
--	-----------------

<u>Chapitre I - Analyse bibliographique.....</u>	<u>9</u>
---	-----------------

I-1- La formation d'alcools dans la conversion de la biomasse lignocellulosique	10
I-1-1- La biomasse lignocellulosique.....	10
a- Définition.....	10
b- Voies de valorisation	11
c- Conversion du glucose.....	14
I-1-2- Réactions de conversion des alcools.....	15
I-2- Alumine gamma	18
I-2-1- Morphologie et structure.....	18
a- Morphologie.....	19
b- Structure cristallographique.....	19
c- Structure électronique	21
I-2-2- Modèles de surface	22
a- Premiers modèles.....	22
b- Modèles de Digne et coll.	23
c- Modèles d'alumine dopée.....	27
I-2-3- Bilan.....	28
I-3- Identification spectroscopique par infra-rouge des espèces obtenues par adsorption d'alcools sur alumine gamma.....	28
I-3-1- Alumine gamma.....	29
I-3-2- Alcools.....	31
a- Espèces en phase gaz	31
b- Espèces adsorbées.....	32
I-3-3- Bilan.....	37
I-4- Réactivité des alcools sur alumine gamma.....	38
I-4-1- Réactions de déshydratation	38
a- Déshydratation intra-moléculaire (D.I.M.)	39

b- Déshydratation inter-moléculaire (D.E.M.).....	45
c- Comparaison - Bilan	46
I-4-2- Réaction de déshydrogénation	47
a- Observation d'une sélectivité pour la déshydrogénation	47
b- Mécanismes	48
I-4-3- Réactivité des dérivés d'alumine et autres oxydes	50
a- Dérivés d'alumine.....	50
b- Autres solides inorganiques.....	53
I-4-4- Bilan.....	56
I-5- Etudes par modélisation moléculaire de la réactivité des alcools sur alumine gamma ...	58
I-5-1- Calculs sur clusters	58
I-5-2- Calculs périodiques.....	62
I-5-3- Bilan.....	68
I-6- Conclusions de l'étude bibliographique et démarche	71
I-6-1- Conclusions.....	71
I-6-2- Démarche	72
I-7- Références	75

Chapitre II - Méthodologie..... 85

II-1- Approche expérimentale	85
II-1-1- Préparation de matériaux	85
a- Alumine gamma de référence	85
b- Modification de surface de l'alumine gamma	85
c- Aluminate de zinc	86
II-1-2- Caractérisation des matériaux.....	86
a- Diffraction des rayons X.....	86
b- Physisorption d'azote	86
c- Spectrophotométrie UV-visible	87
d- Spectroscopie de photoélectrons X.....	88
II-1-3- Tests catalytiques à pression atmosphérique	88
a- Procédure expérimentale.....	88
b- Modèle de réacteur	90
c- Régressions cinétiques.....	91
II-1-4- Mesures <i>in situ</i> par spectroscopie infrarouge	93
a- FTIR en transmission.....	93

b- DRIFTS	94
II-2- Modélisation moléculaire	96
II-2-1- Paramètres de calculs	96
a- Paramètres généraux	96
b- Calculs des fréquences de vibrations harmoniques	96
c- Procédure de recherche d'états de transition par méthode NEB	97
II-2-2- Calculs thermodynamiques	98
II-2-3- Molécules en phase gazeuse	100
II-2-4- Modèles de surface d'alumine	100
II-3- Modélisation cinétique	103
II-3-1- Modèle de réacteur	103
II-3-2- Définition de constantes de vitesse	103
II-3-3- Analyses de sensibilité	105
II-4- Références	106

Chapitre III - Résultats Préliminaires..... 107

III-1- Thermodynamique des réactions considérées	108
III-2- Réactivité de l'alumine gamma vis-à-vis de l'isopropanol	110
III-3- Effet des modifications de l'alumine gamma sur la conversion de l'isopropanol	112
III-3-1- Variétés allotropiques de l'alumine	112
III-3-2- Effets de dopage : sodium	112
a- Préparation et caractérisation	112
b- Performances catalytiques	113
III-3-3- Effets de dopage : zinc	114
a- Caractérisation	115
b- Performances catalytiques	118
c- Nature de la phase active	121
d- Discussion	123
III-3-4- Silice-alumine amorphe (ASA)	124
III-4- Conclusions	125
III-5- Références	126

Chapitre IV - Etude de l'adsorption de l'isopropanol sur l'alumine γ 127

IV-1- Spectroscopie I.R.....	128
IV-1-1- Isopropanol en phase gaz	128
IV-1-2- Solides.....	129
a- Alumine γ	129
b- Alumine delta	131
c- Alumine sodée	132
IV-1-3- Interaction de l'isopropanol avec l'alumine gamma	132
a- Adsorption	132
b- Thermodésorption.....	135
c- Isopropanol deutéré : $d_1-(CH_3)_2CDOH$	137
d- Spectres DRIFTS à 25 °C	140
IV-1-4- Discussion	141
IV-2- Modélisation moléculaire.....	144
IV-2-1- Isopropanol en phase gaz	144
IV-2-2- État d'hydratation de la surface	146
IV-2-3- Adsorption de l'isopropanol sans déplacement d'eau : Surface (100).....	152
a- Surface déshydratée	152
b- Analyse électronique et énergétique.....	155
c- Surfaces partiellement hydratées	156
IV-2-4- Adsorption de l'isopropanol sans déplacement d'eau : Surface (110).....	158
a- Surface déshydratée	158
b- Surfaces partiellement hydratées	159
IV-2-5- Possibilité de déplacement d'une molécule d'eau par l'isopropanol	163
a- Possibilité thermodynamique.....	163
b- Faisabilité cinétique	165
IV-2-6- Calcul des fréquences de vibration des espèces adsorbées	166
IV-2-7- Adsorption des produits de réaction	169
IV-3- Discussion – Comparaison modélisation et expérience.....	171
IV-4- Conclusion.....	173
IV-5- Références	174

Chapitre V - Etude mécanistique de la réactivité de l'isopropanol sur systèmes

aluminiques 177

V-1- Introduction	180
V-2- Experimental section and Methods	183
V-2-1- Materials.....	183
V-2-2- Catalytic tests	184
V-2-3- <i>Ab initio</i> calculations.....	187
V-3- Results.....	189
V-3-1- Experimental results.....	189
a- Kinetic measurements on pure γ -alumina.....	189
b- Influence of the activation temperature	192
c- Kinetic measurements on δ -alumina.....	193
d- Kinetic measurements on Na-poisoned γ -aluminas.....	195
V-3-2- Computational results.....	197
a- Initial surface hydration state.....	197
b- Isopropanol reactivity on the (100) dehydrated surface	198
c- Isopropanol reactivity on the (110) surface	215
d- Effect of sodium poisoning of the (100) surface	218
V-4- Discussion	220
V-4-1- Nature of the alumina active face.....	220
V-4-2- Nature of the active site and mechanism.....	221
V-4-3- Role of water	222
V-4-4- Role of sodium poisoning	223
V-5- Conclusion	225
V-6- References.....	226

Chapitre VI - Approche multi-échelles de la déshydratation de l'isopropanol : de la modélisation moléculaire à la modélisation cinétique..... 229

VI-1- Introduction.....	233
VI-2- Experimental section and methods.....	234
VI-2-1- Kinetic steady-state measurements	234
VI-2-2- Kinetic modeling.....	235
a- Reactor model	235
b- Rate constant definitions	235
c- Sensitivity analysis	238
VI-3- Results	239
VI-3-1- Model description	239
a- Reaction scheme	239
b- Macro-site model.....	239
VI-3-2- Short contact time	243
VI-3-3- Long contact time	249
a- Performance of adapted Model 1	249
b- Water-isopropanol dimer inhibition	251
c- Analysis of the mechanism	254
VI-3-4- Validity of the previous model under other operating conditions.....	257
a- Effect of temperature for isopropanol conversion on the whole contact time range	258
b- Diisopropylether conversion.....	259
VI-3-5- Analytical expression of the model.....	260
VI-4- Discussion.....	263
VI-4-1- Analysis of the model	263
a- Macro-site description	263
b- Importance of cooperative effects	264
VI-4-2- Comparison with the literature.....	265
a- Micro-kinetic modeling	265
b- Analytical model.....	266
VI-5- Conclusion.....	267
VI-6- References	268

Conclusion Générale et Perspectives 271

A1- Variétés allotropiques de l'alumine.....	280
A2- Diffractogrammes de rayons X sur poudre	281
A2-1- Alumine gamma	281
A2-2- Echantillons THZnX-c500	282
A2-3- Aluminate de zinc	282
A3- Méthodologie des calculs de modélisation.....	283
A3-1- Calcul de l'énergie électronique d'un ensemble d'atomes	283
a- Equations fondamentales	283
b- Hartree-Fock et post H.-F.	287
c- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	290
d- Fonctions de base.....	295
A3-2- Types de calculs	297
a- Recherche de structures optimales.....	297
b- Calculs des fréquences de vibrations.....	301
c- Calcul de chemins réactionnels par la méthode N.E.B.	303
d- Analyse électronique	306
A3-3- Thermodynamique statistique.....	307
a- Calcul des enthalpie et entropie molaires des systèmes.....	307
b- Théorie de l'état de transition	310
A4- Réactivité des aluminés delta et théta.....	311
A5- ATD-ATG	311
A6- Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	312
A7- Spectroscopie infrarouge.....	313
A7-1- Etalonnage FTIR en transmission.....	313
A7-2- Spectres DRIFTS de la surface de l'alumine γ	313
A7-3- Spectres infrarouge de l'isopropanol adsorbé (transmission).....	314
a- Sur alumine γ	314
b- Sur alumine δ	315
c- Sur alumine γ dopée au sodium (0,1 %NaNO ₃).....	316
A8- Analyse des fréquences de vibrations.....	317
A9- Energetic span concept	318
A10- Additional transition states structures	321
A10-1- Water displacement	321
A10-2- (100) – propene.....	322
A10-3- (100) – Ether.....	323

A10-4- (110) – Propene and Ether	326
A10-5- Miscellaneous	327
A10-6- Activated complex in the presence of a coadsorbed (Na^+ , OH^-) or H_2O species.....	328
A11- Water and isopropanol dissociation reactions.....	331
A11-1- Ion pair separation energy	331
A11-2- Kinetic modeling implementation	333
A12- Kinetic modeling	335
A12-1- Model 2b (inhibition of both pathways)	335
A12-2- Analytical equations integration	336
Références	338

Introduction générale

Les ressources fossiles sont actuellement à l'origine de plus de 80% de la production totale d'énergie à l'échelle mondiale.¹ Ces ressources comprennent le pétrole (34% en 2007), le charbon (27 %) et le gaz naturel (21%). En particulier, le secteur des transports, qui en 2010 représentait en France 31% de la consommation d'énergie,² utilise quasi exclusivement comme carburants des hydrocarbures liquides d'origine fossile provenant en grande majorité du pétrole : essence et gazoles pour les transports terrestres, kérosène pour l'aviation, fioul lourd dans les transports maritimes.

Par ailleurs, le pétrole représente une source majeure de produits carbonés de base.³ A titre d'exemple, l'acétone, produite à hauteur de 6,7 Mt/an dans le monde, provient essentiellement du propène, lui-même sous-produit du raffinage du pétrole ou du traitement du gaz naturel. Le styrène, monomère du polystyrène, est produit à hauteur de 20 Mt/an à partir d'éthylène et de benzène, également issus du raffinage.

Ces ressources fossiles s'épuisent progressivement. Marion King Hubbert prédisait déjà en 1956 un « pic pétrolier », date à laquelle les réserves de pétrole connues seraient réduites de moitié.⁴ Si le moment exact auquel cet événement se produira est sujet à discussion, les spécialistes s'accordent sur son échéance à court ou moyen terme. Un autre facteur d'inquiétude est d'ordre environnemental. Le carbone qui se trouvait piégé en sous-sol dans les ressources fossiles est libéré dans l'atmosphère après combustion, sous forme de dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre.⁵ Ce surcroît de gaz à effet de serre est considéré par la communauté scientifique comme étant à l'origine de perturbations climatiques d'importance.⁶

De ces préoccupations a découlé un intérêt croissant pour l'exploitation de ressources renouvelables.⁷ Ceci a conduit la communauté scientifique à s'intéresser à l'élaboration de carburants et de molécules plateformes pour l'industrie chimique à partir de biomasse végétale, elle-même séquestratrice de CO₂. Mais les biocarburants dits de première génération, obtenus à partir d'huiles végétales consommables ou de plantes sucrières, n'ont

pas constitué une réponse satisfaisante car ils entrent en compétition avec l'industrie agro-alimentaire.

L'attention des chercheurs s'est donc portée vers l'exploitation de la biomasse dite « lignocellulosique », impropre à la consommation (bois, résidus agricoles et forestiers ...). La conversion de ces matériaux riches en carbone permet également de préparer des molécules hautement valorisables destinées à la chimie fine. Les constituants principaux de la biomasse lignocellulosique sont la cellulose et l'hémicellulose, qui sont des polymères de sucres, et la lignine, qui est un composé polyphénolique hautement réticulé.⁸ Par conséquent, ce type de biomasse contient une proportion d'élément oxygène tout à fait significative par rapport aux éléments carbone et hydrogène, très largement majoritaires dans le pétrole. Aussi le traitement de la biomasse lignocellulosique mène-t-il principalement à des mélanges de composés organiques oxygénés très divers, dont la famille des alcools constitue un des principaux représentants. De la même manière que les coupes pétrolières, les produits de traitement de la biomasse doivent donc être raffinés afin d'isoler et de former les produits recherchés pour une application donnée : c'est le bio-raffinage.⁹⁻¹¹

Les réactions de transformation des alcools ont été étudiées de façon détaillée au cours du XX^e siècle,¹²⁻²⁰ mais la problématique de la conversion de la biomasse entraîne actuellement un regain d'intérêt pour ces réactions au sein des laboratoires de recherche.²¹⁻²⁶ Les réactions de déshydratation des alcools, qui permettent d'éliminer un groupement hydroxyle pour obtenir une double liaison carbone-carbone, sont d'un intérêt crucial pour l'industrie des polymères (polyéthylène, polypropylène, ...). De même, les réactions d'oxydation des alcools sont très intéressantes pour former les composés carbonylés correspondants, pour une application immédiate (solvants organiques comme l'acétone), ou comme intermédiaires pour l'industrie chimique.

Du point de vue industriel, la catalyse hétérogène est une méthode de choix pour réaliser ces transformations. Elle permet d'une manière générale de limiter les températures de réaction et de s'affranchir de problèmes de séparation des produits et du catalyseur. En contrepartie, contrôler la sélectivité pour un produit en particulier peut s'avérer délicat. Les catalyseurs acides ou basiques ont été identifiés comme efficaces pour catalyser les réactions de conversion des alcools.^{27,28} Parmi eux, l'alumine γ ,²⁹⁻³⁶ qui est un matériau peu onéreux et largement disponible à l'échelle industrielle, s'est révélé être un très bon catalyseur pour ces

transformations.^{17,19,37} Ses propriétés de surface peuvent être modifiées par l'ajout d'ions en surface, ce qui affecte les propriétés du catalyseur en termes de sélectivité et d'activité.^{33,34}

Cependant, malgré le grand nombre d'études cinétiques ou spectroscopiques dédiées à la compréhension des mécanismes de transformation des alcools sur les matériaux aluminiques, il apparaît que les facteurs qui gouvernent leur réactivité à l'échelle moléculaire sont encore mal compris. En particulier, l'analyse de la littérature révèle que deux problématiques subsistent : quelle est la nature précise du site ou des sites actifs impliqués dans ces transformations ? et quelle est l'origine des sélectivités observées sur ces matériaux ?

Une réponse peut être fournie par l'utilisation de la chimie quantique. Les développements importants des méthodes de calcul et des architectures de calculs intensifs au cours des dernières décennies ont rendu possible le traitement de systèmes contenant un grand nombre d'atomes, et, de ce fait, l'étude de phénomènes se déroulant en surface de catalyseurs, adsorption et réactivité.³⁸⁻⁴¹ Ces méthodes permettent d'obtenir une compréhension à l'échelle moléculaire de processus élémentaires difficilement accessibles via les seules études expérimentales, apportant ainsi un regard neuf sur des réactions parfois largement étudiées. Néanmoins, la comparaison des résultats de modélisation moléculaire avec des grandeurs observables expérimentalement est indispensable pour valider les hypothèses retenues.⁴²⁻⁴⁹ De plus, sur des chemins réactionnels complexes, il est parfois difficile de quantifier à partir du calcul *ab initio* seul activités et sélectivités. A cet égard, une démarche récente consiste à introduire des paramètres de réaction dans un modèle microcinétique, ce qui constitue une modélisation multi-échelle.⁵⁰⁻⁵⁶ Cette approche permet une comparaison plus fine des résultats expérimentaux et théoriques, afin d'aboutir à une proposition consolidée de mécanismes réactionnels.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce cadre. L'alumine γ est un sujet d'étude récurrent au sein d'IFPEN, sur lequel une grande expertise a été bâtie dans les champs théoriques et expérimentaux, et elle y est l'objet d'un intérêt renouvelé pour son application à la valorisation de la biomasse. Le LRS, quant à lui, a une tradition de compréhension de phénomènes de surface à l'échelle moléculaire, ce qui comprend naturellement la compréhension de mécanismes en catalyse hétérogène. La mise en œuvre de travaux combinant expériences et modélisation moléculaire a par ailleurs déjà été entreprise au laboratoire au cours de précédents travaux.

La présente thèse propose d'étudier au moyen d'une approche mixte expérimentale / modélisation multi-échelle la réaction de transformation en phase gaz d'un alcool modèle, l'isopropanol, sur l'alumine γ et sur certains de ses dérivés (alumine δ , aluminés sodés, silicés, aluminates). En particulier, la question de la sélectivité des réactions de déshydratation en propène et diisopropylether, et de déshydrogénation en acétone, est traitée. L'identification des sites actifs pour chaque réaction et l'identification des mécanismes réactionnels correspondants est visée.

Après une présentation de la bibliographie (chapitre I) et des méthodes mises en œuvre pour l'approche expérimentale et pour la modélisation (chapitre II), une série *d'études cinétiques expérimentales* sera dans un premier temps présentée (chapitre III), afin de recueillir des données quant à l'activité des matériaux et quant à leur sélectivité vers l'oléfine, l'éther ou la cétone. La suite de l'étude se focalise sur le cas spécifique des solides dotés d'une sélectivité marquée pour les réactions de déshydratation. Une étude *spectroscopique expérimentale* (spectroscopie infrarouge en mode in situ ou operando) *et théorique* (calcul *ab initio*) est alors rapportée (chapitre IV) afin de poser des bases pour l'identification d'intermédiaires réactionnels. Le chapitre V traite de l'étude de réactivité de l'isopropanol sur différentes surfaces d'aluminés, en combinant calcul *ab initio* et expérience : les sites actifs les plus efficaces et les mécanismes les plus probables seront identifiés. Enfin, les résultats de modélisation moléculaire seront utilisés pour alimenter un *modèle cinétique* capable de prévoir l'activité et la sélectivité des matériaux aluminés à l'échelle du réacteur (chapitre VI), établissant ainsi un pont entre les calculs quantiques et l'application expérimentale.

Références

- (1) CEA. *Mémento sur l'énergie*; 2010.
- (2) Bilan énergétique pour la France en 2010. *Commissariat général au développement durable*, 2011.
- (3) Perrin, R.; Scharff, J.-P. *Chimie industrielle*; Dunod, Ed.; Paris, 2001; p. 1089.
- (4) Hubbert, M. K. Nuclear energy and the fossil fuels. *Drilling and production Practice, American Petroleum Institute & Shell Development Co. Publication No. 95*, 9–11, 21–22, 1956.
- (5) Ballerini, D. *Le plein de biocarburants - enjeux et réalités*; Technip.; 2007.
- (6) GIEC. *Rapport de Synthèse sur le Changement Climatique*; 2007.
- (7) ADEME. *Feuille route sur le couple véhicules Part. à l'horizon 2050* **2007**.
- (8) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1493–1513.
- (9) Parajuli, R.; Dalgaard, T.; Jørgensen, U.; Peter, A.; Adamsen, S.; Trydeman, M.; Birkved, M.; Gylling, M.; Kofod, J. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *43*, 244–263.
- (10) FitzPatrick, M.; Champagne, P.; Cunningham, M. F.; Whitney, R. a. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 8915–8922.
- (11) Zhu, J. Y.; Zhuang, X. S. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38*, 583–598.
- (12) Adkins, H.; Perkins, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 1163–1167.
- (13) Badin, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1809–1813.
- (14) Smith, E. L. *J. Chem. Soc.* **1927**, 1288–1290.
- (15) Senderens, J.-B. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1930**, *190*, 150–152.
- (16) Djokarenko, M. *Berichte des Dtsch. Chem. Gesellschaft Abteilung B Abhandlungen* **1927**, *60*, 1536–1553.
- (17) Knözinger, H.; Köhne, R. *J. Catal.* **1966**, *5*, 264–270.
- (18) Knözinger, H.; Ress, E. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1967**, *54*, 136–149.
- (19) Knözinger, H.; Ress, E. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1968**, *59*, 49–62.
- (20) Kallo, D.; Knözinger, H. *Chemie - Ing. Tech.* **1967**, *39*, 676–680.

-
- (21) Yang, L.; Tsilomelekis, G.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1334–1341.
- (22) Müller, J. M.; Mesquita, G. C.; Franco, S. M.; Borges, L. D.; de Macedo, J. L.; Dias, J. a.; Dias, S. C. L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *204*, 50–57.
- (23) Kang, M.; DeWilde, J. F.; Bhan, A. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 602–612.
- (24) Christiansen, M. A.; Mpourmpakis, G.; Vlachos, D. G. *J. Catal.* **2015**, *323*, 121–131.
- (25) DeWilde, J. F.; Chiang, H.; Hickman, D. A.; Ho, C. R.; Bhan, A. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 798–807.
- (26) Phung, T. K.; Lagazzo, A.; Rivero Crespo, M. Á.; Sánchez Escribano, V.; Busca, G. *J. Catal.* **2014**, *311*, 102–113.
- (27) Ai, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2579–2583.
- (28) Lauron-Pernot, H. *Catal. Rev.* **2006**, *48*, 315–361.
- (29) Chiche, D.; Digne, M.; Revel, R.; Chaneac, C.; Jolivet, J. P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8524–8533.
- (30) Chiche, D.; Chanéac, C.; Revel, R.; Jolivet, J.-P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6241–6248.
- (31) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.
- (32) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.
- (33) Digne, M.; Raybaud, P.; Sautet, P.; Guillaume, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11030–11039.
- (34) Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokidis, X.; Toulhoat, H.; Le Loarer, J.-L.; Jolivet, J. P.; Froidefond, C. In *Handbook of Porous Materials*; Wiley-VCH, Ed.; Weinheim, 2002; p. 1591.
- (35) Krokidis, X.; Raybaud, P.; Gobichon, A.; Rebours, B.; Euzen, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5121–5130.
- (36) Koerin, R. Thèse IFPEN, 2014.
- (37) Knözinger, H.; Stolz, H. *Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.* **1967**, *223*, 42–47.
- (38) Chizallet, C.; Raybaud, P. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2797.
- (39) Van Santen, R.; Sautet, P. *Computational Methods in Catalysis and Materials Science*; Wiley-VCH.; Weinheim, 2009.

-
- (40) Sabbe, M. K.; Reyniers, M.-F.; Reuter, K. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 2010.
- (41) Van Santen, R.; Neurock, M. *Molecular Heterogeneous Catalysis*; Wiley-VCH.; Weinheim, 2006.
- (42) Chizallet, C.; Petitjean, H.; Costentin, G.; Lauron-Pernot, H.; Maquet, J.; Bonhomme, C.; Che, M. *J. Catal.* **2009**, 268, 175–179.
- (43) Chizallet, C.; Costentin, G.; Che, M.; Delbecq, F.; Sautet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6442–6452.
- (44) Chizallet, C.; Costentin, G.; Lauron-Pernot, H.; Che, M.; Bonhomme, C.; Maquet, J.; Sautet, P. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 18279–18287.
- (45) Cornu, D.; Guesmi, H.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 6645–6654.
- (46) Cornu, D.; Petitjean, H.; Costentin, G. G.; Guesmi, H.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H.; Pernot, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 19870–19878.
- (47) Cornu, D.; Guesmi, H.; Laugel, G.; Krafft, J.-M.; Lauron-Pernot, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 14168–14176.
- (48) Petitjean, H.; Guesmi, H.; Lauron-Pernot, H.; Costentin, G.; Loffreda, D.; Sautet, P.; Delbecq, F. *ACS Catal.* **2014**, 4, 4004–4014.
- (49) Petitjean, H.; Tarasov, K.; Delbecq, F.; Sautet, P.; Krafft, J. M.; Bazin, P.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Che, M.; Lauron-Pernot, H.; Costentin, G. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 3008–3016.
- (50) Maestri, M.; Reuter, K. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, 74, 296–299.
- (51) Paraskevas, P. D.; Sabbe, M. K.; Reyniers, M.-F.; Papayannakos, N.; Marin, G. B. *ChemPhysChem* **2014**, 15, 1849–1866.
- (52) Paraskevas, P. D.; Sabbe, M. K.; Reyniers, M.-F.; Papayannakos, N. G.; Marin, G. B. *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 9296–9309.
- (53) Pitt, I. G.; Gilbert, R. G.; Ryan, K. R. *Surf. Sci.* **1995**, 326, 361–369.
- (54) Sabbe, M. K.; Van Geem, K. M.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B. *AIChE J.* **2011**, 57, 482–496.
- (55) Saliccioli, M.; Stamatakis, M.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, 66, 4319–4355.
- (56) Vlachos, D. G. *AIChE J.* **2012**, 58, 1314–1325.

Chapitre I - Analyse bibliographique

Ce chapitre expose l'état actuel des connaissances de la littérature sur la conversion des alcools au moyen de l'alumine gamma et de solides dérivés. La première partie explique d'une manière générale l'intérêt de la conversion des alcools dans le contexte de la transformation de la biomasse lignocellulosique comme alternative aux ressources fossiles pour la production de produits chimiques et de carburants. Le solide aluminique est ensuite présenté, ainsi que les modèles moléculaires qui ont été développés pour en décrire la surface. Ensuite, nous présenterons les résultats expérimentaux tirés de la littérature concernant l'adsorption et la réactivité des alcools sur alumine. Enfin, les travaux de modélisation moléculaire actuellement disponibles dans la littérature sur l'adsorption et la réactivité des alcools seront discutés.

Cette analyse bibliographique permet de placer notre étude dans un contexte général, et de mettre en lumière les qui ont guidé le travail exposé dans la suite du manuscrit. La démarche proposée est détaillée à la fin du chapitre.

I-1- La formation d'alcools dans la conversion de la biomasse lignocellulosique

I-1-1- La biomasse lignocellulosique

a- Définition

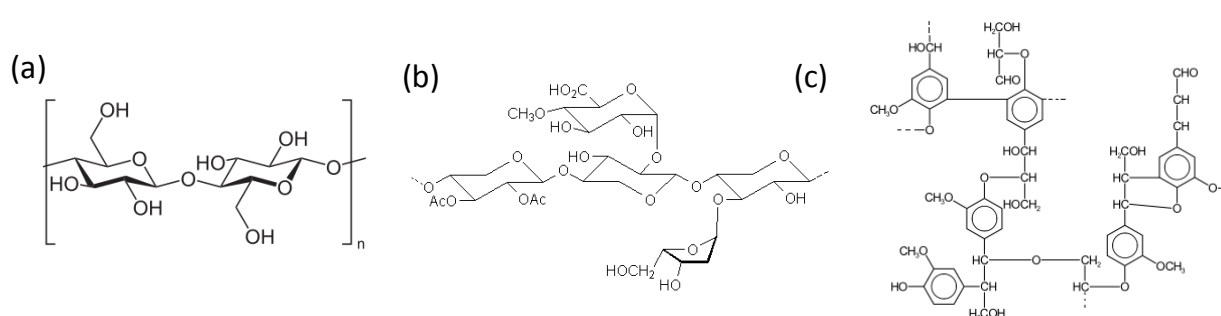


Figure I-1 : Composantes de la lignocellulose : (a) cellulose (b) hémicellulose (c) lignine.¹

La biomasse lignocellulosique est constituée de trois types de composés chimiques (Figure I-1) :¹

- La cellulose (Figure I-1-(a), environ 50 % en masse) qui est un polymère de glucose présentant une structure linéaire rectiligne, pouvant cristalliser sous formes de fibres. C'est le principal constituant du bois et de nombre de végétaux. La pâte à papier est également constituée majoritairement de cellulose.
- L'hémicellulose (Figure I-1-(b), environ 25 %) est un terme générique qui désigne des polyosides présents conjointement à la cellulose dans les végétaux, mais composés de différents pentoses et hexoses (xylose, mannose, ou glucose). Il s'agit de polymères branchés de structure amorphe. Elle est bien moins résistante à l'hydrolyse que la cellulose.
- La lignine (Figure I-1-(c), environ 20 %) est un composé polyaromatique, contenant un grand nombre d'unités de type phénol.

Ces trois composés sont assemblés en fibrilles ainsi que présenté sur la Figure I-2 : des assemblages de microfibrilles de cellulose cristallisée sont emprisonnés dans des gangues de lignine. L'hémicellulose contribue à assurer la cohésion entre les microfibrilles par des liaisons intermoléculaires.

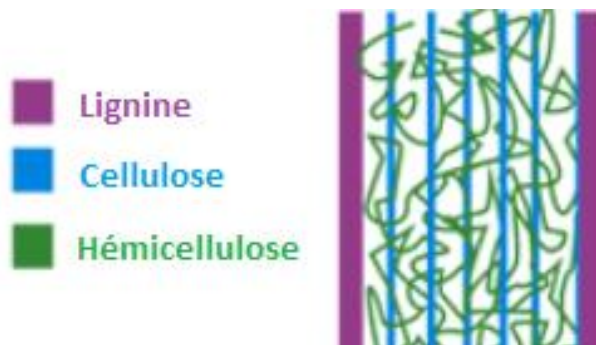


Figure I-2 : Représentation schématique d'une fibrille de lignocellulose.²

b- Voies de valorisation

Différentes manières de valoriser la biomasse lignocellulosique font actuellement l'objet de recherches. On peut les classer en deux catégories^{1,3-5} : les méthodes thermochimiques et les méthodes biochimiques.

i- Méthodes thermochimiques

Les méthodes thermochimiques – résumées sur la Figure I-3 – regroupent les traitements de la biomasse à des températures et pressions relativement élevées, couplés en général à des étapes chimiques de raffinage. Elles ne nécessitent pas de prétraitement préalable, mais la sélectivité est généralement très faible, et le ciblage d'un produit donné est très délicat. On compte trois grandes méthodes appartenant à cette catégorie.

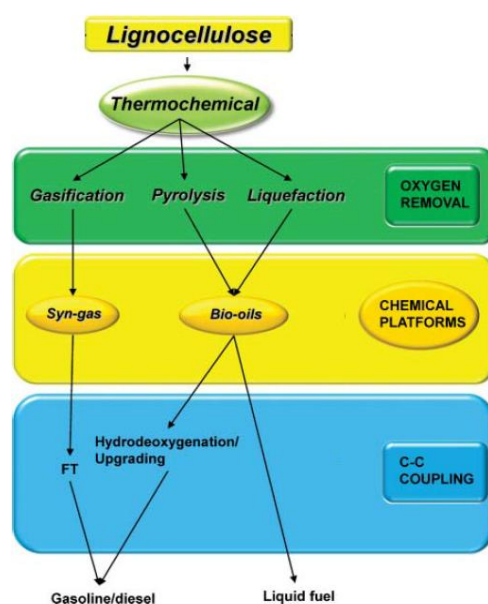


Figure I-3 : Schéma-bilan de la conversion de la biomasse lignocellulosique par voie thermochimique.¹

- La liquéfaction consiste à transformer la biomasse en un mélange liquide d'espèces chimiques de taille réduite (C_2 - C_8), appelé « bio-huile »¹ (composés oxygénés comme l'hydroxyacétaldéhyde, l'acide acétique ou le levoglucosane). La biomasse est traitée à des températures de l'ordre de 600 K, sous pression (2 à 50 bar), en présence ou non d'un catalyseur. On emploie pour cela des catalyseurs acides (halogénures ou sulfates de métaux de transition) ou alcalins (carbonates de sodium ou de potassium).⁴
- La pyrolyse conduit à des bio-huiles similaires à celles produites par la liquéfaction. Elle procède par décomposition anaérobie de la biomasse à plus haute température (700 - 800 K),¹ avec parfois l'assistance d'un catalyseur.⁴ Le procédé produit également des goudrons qu'il convient de séparer. Il s'agit d'un procédé peu coûteux. Cependant, les bio-huiles formées de la sorte contiennent un pourcentage d'oxygène plus élevé que les bio-huiles obtenues par liquéfaction, ce qui les rend moins facilement utilisables sans raffinage préalable, car elles sont acides et posent des problèmes de corrosion des équipements.
- La gazéification consiste à opérer la combustion partielle de la biomasse pour obtenir un mélange de gaz (CO_2 , CH_4 , N_2).¹ Ces gaz peuvent être traités pour obtenir du gaz de synthèse (mélange de CO et H_2) converti en hydrocarbures linéaires par synthèse de Fischer-Tropsch⁶⁻⁸ (distribution en paraffines linéaires de C_2 à C_{60} centrée autour de C_{30}). Les catalyseurs impliqués dans cette étape sont généralement à base de cobalt ou de fer. Les cires sont ensuite hydrocraquées en hydrocarbures de type gazole. Ce

procédé est hérité de la conversion du charbon en combustible liquide,⁹ développé par les allemands Franz Fischer et Hans Tropsch en 1923.

ii- Voie biochimique

La voie par hydrolyse consiste à provoquer la dépolymérisation de la cellulose en unités glucose, qui sont alors converties par voie catalytique enzymatique ou chimique en des composés à haute valeur ajoutée. Cette méthode permet de cibler un intermédiaire bien défini, en général le glucose, et d'obtenir une sélectivité bien plus importante qu'avec les méthodes thermochimiques. En revanche, comme le seul substrat utile est la cellulose, elle nécessite une étape de pré-conditionnement par prétraitement chimique et d'élimination des autres composants de la lignocellulose (Figure I-4).

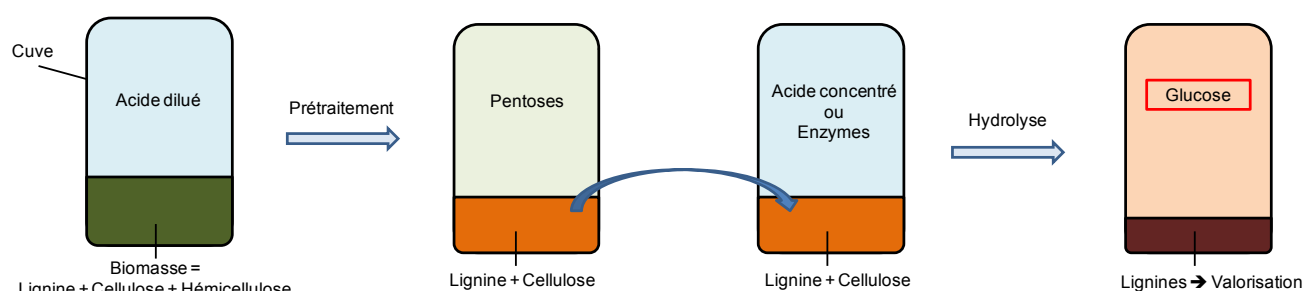


Figure I-4 : Schéma de la séquence prétraitement-hydrolyse de la biomasse, pour aboutir au glucose.¹⁰

La première étape de prétraitement a pour but de perméabiliser la lignine et de décristalliser partiellement la cellulose.¹⁰ Dans cette étape, l'hémicellulose est hydrolysée et les sucres résultants (pentoses pour l'essentiel) sont récupérés et traités séparément. La biomasse broyée est traitée en milieu acide dilué (H_2SO_4 10-20 mM typiquement), à 150-200°C. Le solide (pulpe de lignine et de cellulose) est récupéré pour l'hydrolyse à proprement parler. Notons qu'à ce stade, il est possible de solubiliser la lignine dans un solvant organique (acide acétique, éthanol ...) pour hydrolyser la cellulose de manière plus efficace.^{11,12}

L'hydrolyse elle-même est réalisée dans des conditions acides plus agressives que le prétraitement (H_2SO_4 ou HCl concentrés) ou par catalyse enzymatique.^{5,12} Ce dernier type de catalyse limite les problèmes de corrosion qui apparaissent en milieu acide concentré. On

utilise des enzymes appelées cellulases, produites par des bactéries ou par des champignons. En général, on préfère les champignons (*Trichoderma reesei*, le plus étudié d'entre eux)⁵ qui ont des taux de croissance plus élevés dans ces conditions. Une catalyse hétérogène acide peut également être employée (zéolithes, oxydes, charbon actif sulfonaté ...), avec des avantages en termes de séparation des produits et du catalyseur afférents à ces procédés.¹² Néanmoins, ce type de catalyse conduit également à la formation de sous-produits de conversion plus ou moins avancée du glucose.¹³ Quoi qu'il en soit, on récupère à l'issue de ce procédé le glucose dissous. La phase solide comprend la lignine, dont la valorisation fait l'objet de recherches, notamment dans la production de résines phénoliques. A défaut, il est toujours possible de l'utiliser comme combustible pour apporter l'énergie nécessaire au procédé.

c- Conversion du glucose

Le glucose obtenu par hydrolyse de la cellulose peut à son tour être converti par catalyse chimique ou enzymatique (Figure I-5).

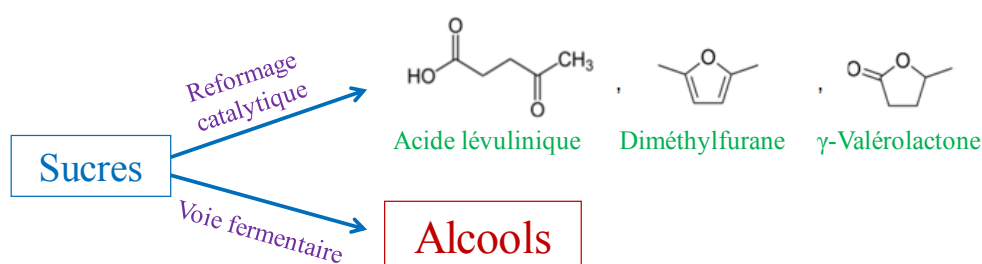


Figure I-5 : Voies classiques de conversion des sucres.

Les procédés non fermentaires de reformage en phase aqueuse ont pour objet de transformer le glucose par des réactions catalysées de déshydratation, craquage, hydrogénolyse, hydrogénation sélective ... en des molécules à forte valeur ajoutée, parmi lesquelles on retiendra l'acide lévulinique (précurseur de polyamides ou polyester), la γ-valérolactone ou le diméthylfurane (carburants verts, Figure I-5). Ils font appel à des catalyseurs hétérogènes variés selon les réactions envisagées (métalliques, acido-basiques, bifonctionnels ...).¹

La voie fermentaire permet traditionnellement de former l'éthanol à partir du glucose, processus chimique analogue à celui utilisé pour la préparation des boissons alcoolisées et connu depuis l'Antiquité. Cependant, certains micro-organismes comme les bactéries du genre *Clostridium* permettent la fermentation du glucose en d'autres molécules. La souche

Clostridium acetobutylicum, qui forme du butanol et de l'acétone par fermentation, est connue depuis le XIX^e siècle, et a été utilisée durant les deux guerres mondiales pour produire l'acétone requise pour la fabrication de la cordite, un explosif dit « sans fumée ».¹⁴ Une autre bactérie du même genre, *Clostridium beijerinckii*, produit de l'isopropanol à la place de l'acétone.¹⁵ L'isopropanol étant en soi une molécule à forte valeur ajoutée – de par son utilisation comme solvant ou à la base d'additif dans certaines essences (éther diisopropylique) – l'utilisation de cette bactérie dans la production à l'échelle industrielle est envisagée. Cependant, cette souche est elle-même peu compatible avec les exigences industrielles. Des recherches sont donc en cours dans le domaine du génie génétique pour introduire ses gènes codants dans l'ADN de bactéries plus résistantes aux conditions usuelles (comme *E. coli*) et non toxiques pour l'homme.¹⁵ Des travaux de cette nature sont d'ailleurs en cours à IFPEN.¹⁶

I-1-2- Réactions de conversion des alcools

Il est donc possible, en usant d'ingénierie génétique, d'orienter la conversion de la biomasse vers la production d'alcools à chaînes courtes. S'ils sont eux-mêmes directement valorisables, ils permettent également d'atteindre d'autres molécules intéressantes.

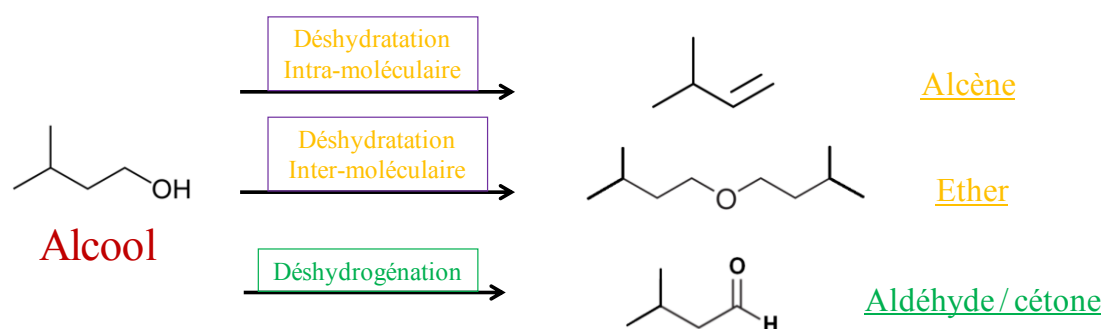


Figure I-6 : Réactions principales mises en jeu dans la conversion des alcools sur un catalyseur hétérogène. Exemple de l'isopentanol.

Les alcools présentent un squelette carboné fonctionnalisé par un groupement hydroxyle. Deux types d'exploitation peuvent en être faits (Figure I-6). D'une part, l'isolement de la partie carbonée, par élimination de la fonction hydroxyle et d'un proton (réaction de déshydratation intramoléculaire) permet d'obtenir un alcène, valorisé en tant que composant d'essence ou comme intermédiaire chimique ou pétrochimique (le propène par exemple entre dans la composition de polymères et dans la synthèse de divers composés chimiques). D'autre

part, la fonction alcool peut être transformée en une fonction carbonyle, par une réaction de déshydrogénation, ce qui mène à une cétone ou un aldéhyde, produits de base de l'industrie chimique.¹⁷

A noter que les alcènes peuvent en outre subir des réactions d'isomérisation de double liaison C=C, tandis que les composés carbonylés peuvent subir des réactions de condensation (de type aldolisation) également catalysées par un acide ou une base. Par ailleurs, deux molécules d'alcool peuvent se condenser moyennant l'élimination d'une molécule d'eau pour donner un éther (déshydratation intermoléculaire).

Enfin, certains solides comme les hydroxyapatites permettent de catalyser la formation de butanol à partir de deux molécules d'éthanol, une transformation connue sous le nom de réaction de Guerbet, également très intéressante d'un point de vue industriel.¹⁸ Néanmoins, à ce jour, le mécanisme de cette réaction est discuté : un intermédiaire éthanal est souvent invoqué – soit une première étape de déshydrogénation – mais la condensation directe des deux molécules d'alcool a également été proposée.^{19–21}

Les réactions évoquées ci-dessus nécessitent l'emploi d'un catalyseur afin d'améliorer la cinétique de formation des produits. Pour l'application à l'échelle industrielle, les catalyseurs hétérogènes représentent une solution de choix, d'une part par leur grande facilité d'emploi – en particulier du point de vue de la séparation entre les produits et le catalyseur - d'autre part par la grande diversité de solides pouvant être employés afin d'orienter la réaction vers l'un ou l'autre des produits possibles.^{22–25}

Les solides acido-basiques, et notamment les oxydes métalliques, sont de bons catalyseurs de ce type de réactions.^{26,27} Par exemple, l'alumine gamma catalyse de manière efficace la déshydratation des alcools, tandis que l'oxyde de magnésium (basique) permet également leur déshydrogénation. Cette propriété a d'ailleurs constitué le principe d'un test des propriétés acido-basiques des matériaux : un matériau présentant une forte activité de déshydratation de l'isopropanol était considéré comme acide, tandis qu'une activité de déshydrogénation désignait le matériau comme basique.^{28–30} Cependant, si la relation entre acidité et déshydratation des alcools est bien admise dans la communauté scientifique, le lien entre basicité et activité de déshydrogénation est sujet à controverse :³¹ en effet, la réaction de déshydrogénation d'un alcool pour donner une cétone (ou un aldéhyde) s'apparente à une

réaction d'oxydation, l'intervention des propriétés basiques des matériaux n'apparaissant pas de manière évidente.

La connaissance de la nature, de la force et du nombre des sites actifs d'un solide impliqués dans la conversion des alcools est nécessaire à la fois pour prévoir l'orientation de la réaction et améliorer les performances du catalyseur, mais également pour éviter d'éventuelles réactions de condensation des produits pouvant mener à un empoisonnement du catalyseur. L'alumine γ est un matériau à grande surface spécifique peu onéreux qui permet de catalyser à l'échelle industrielle ce type de réactions. Ses propriétés de surface peuvent être modulées par la présence d'impuretés ou de promoteurs, ce qui modifie l'activité et la sélectivité du catalyseur. La partie suivante expose les connaissances l'alumine γ elle-même et sa surface.

I-2- Alumine gamma

L'alumine gamma est un matériau très utilisé en catalyse hétérogène en raison de sa surface spécifique élevée et de son faible coût de production. L'alumine est produite à hauteur de 6 Mt/an³² à partir d'hydroxyde d'aluminium, lui-même obtenu par traitement basique du minerai d'aluminium appelé bauxite. Elle est employée en tant que support pour des catalyseurs métalliques^{33,34} ou en tant que catalyseur, par exemple dans le procédé Claus ou pour la déshydratation des alcools.³⁵ Ses propriétés de surface peuvent être altérées par la présence (souhaitée ou non) d'hétéroéléments en surface, anioniques (Cl^- par exemple)^{36,37} ou cationiques (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , ...).³⁸⁻⁴⁰

I-2-1- Morphologie et structure

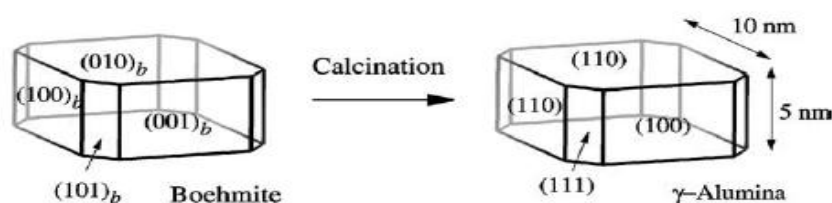


Figure I-7 : Morphologie des particules de boehmite et d'alumine γ . Les dimensions et indices des plans cristallographiques sont indiqués sur le schéma.⁴¹

L'alumine gamma fait partie de la famille des « alumines de transition ». Ces alumines sont des variétés allotropiques métastables dans les conditions normales de température et de pression. La forme thermodynamiquement la plus stable est l'alumine α , formée après calcination de l'hydroxyde à des températures supérieures à 1000 K. La Figure A1, en Annexe,³⁵ résume l'évolution des hydroxydes d'aluminium en fonction de la température de calcination. Il apparaît que l'alumine γ est formée par calcination à 700 K environ de l'hydroxyde d'aluminium γ , qui se transforme dans un premier temps en un intermédiaire oxyhydroxyde d'aluminium AlOOH lamellaire, appelé boehmite.

a- Morphologie

La morphologie des particules d'alumine γ est héritée de celle des particules de boehmite. La transformation de l'une à l'autre est topotactique, c'est-à-dire que la morphologie des nanoparticules reste inchangée.^{42,43} Comme présenté en Figure I-7, ces particules sont des plaquettes à base octogonale irrégulière. L'alumine gamma expose trois variétés de plans cristallographiques dans des proportions différentes : (100) environ 20%, (110) environ 70%, et (111) environ 10%.

b- Structure cristallographique

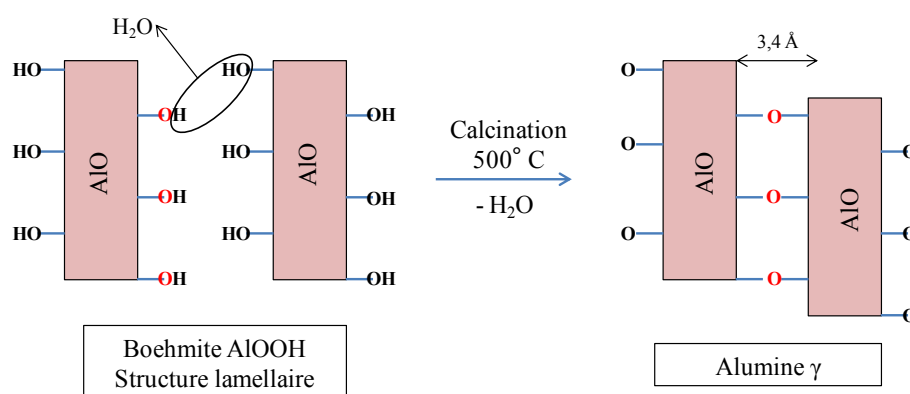


Figure I-8 : Schéma de l'effondrement de la boehmite vers l'alumine γ , avec déshydratation entre les feuillets. La contraction suivant l'axe de l'effondrement est d'environ 30 % (soit 3 \AA).⁴⁴

La structure cristallographique de l'alumine γ a été débattue dans la littérature : en effet, le mode de formation de l'alumine par calcination de particules de boehmite très fines rend toute analyse par diffraction des rayons X délicate à interpréter. S'il est largement admis que les atomes d'oxygène sont organisés en un réseau cubique à faces centrées (ce qui est observable par diffraction des rayons X sur poudre, cf. Figure A2 en Annexe), l'occupation des sites cationiques par les atomes d'aluminium est discutée. Depuis les travaux de Verwey,⁴⁵ la structure usuellement proposée est de type spinelle présentant des lacunes d'aluminium pour conserver la stœchiométrie (parfois appelée « spinelle lacunaire déficiente »). Une telle structure impose leurs positions aux ions aluminium. Gutiérrez et coll.⁴⁶ ont montré par calcul *ab initio* le caractère énergétiquement favorable des lacunes d'aluminium octaédriques devant les lacunes tétraédriques. Néanmoins, Wolverton et coll. ont mis en évidence l'existence d'une fraction d'atomes d'aluminium en position extra-spinelle.⁴⁷ Cette observation est

également confirmée par les travaux de Krokidis et coll.⁴⁴ dans le cadre de travaux réalisés à IFPEN. Ils ont obtenu par modélisation moléculaire (DFT périodique) un modèle d'alumine gamma issu d'un effondrement de la structure lamellaire de la boehmite suivi d'une migration d'une partie des ions aluminium d'une position octaédrique à une position tétraédrique (Figure I-8).

Il résulte de ces travaux que la structure la plus stable possède 25 % des atomes d'aluminium dans des positions tétraédriques, en bon accord avec les observations expérimentales de RMN de ^{27}Al .⁴⁸ Un tel modèle est dit « non-spinelle », puisqu'il n'est pas obtenu par la formation de lacunes d'Al dans une structure spinelle (*cf.* Figure I-9).

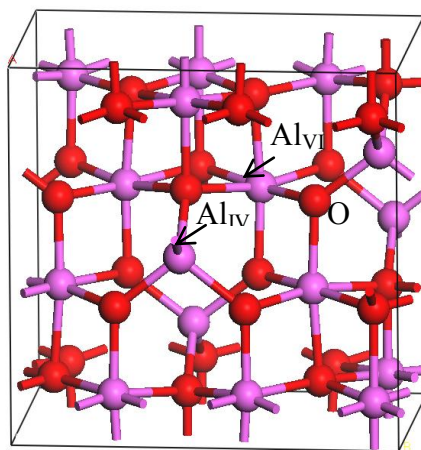


Figure I-9 : Structure cristalline de l'alumine gamma, type non-spinelle, d'après Krokidis et coll.⁴⁴ Les atomes d'oxygène figurent en rouge, les atomes d'aluminium en rose.

D'autres auteurs ont débattu cette question. Sun et coll. ont considéré qu'un modèle non-spinelle ne permet pas de simuler correctement la raie de diffraction (220) de l'alumine γ ,^{49,50} mais Digne et coll. indiquent que les diffractogrammes ne correspondant pas à l'alumine γ , mais à la variété allotropique δ .⁵¹ Sur la base de calculs théoriques, Paglia et coll.⁵² ont appuyé la validité du modèle non-spinelle, notamment quant à la simulation de diffraction de neutrons. Smrcok et coll.^{53,54} déclarent avoir pu former des monocristaux d'alumine γ de taille suffisamment importante pour permettre une analyse fine des raies de diffraction. Ils concluent également au caractère non-spinelle de l'alumine γ , avec 6% des atomes d'aluminium en position extra-spinelle. Cependant, la discussion n'est toujours pas arrêtée à

ce jour, puisque Ferreira et coll.⁵⁵ ont très récemment publié des résultats de simulations *ab initio*, estimant que les modèles d'alumine γ de type spinelle sont plus stables et permettent de mieux reproduire les bandes IR de structure du solide massif que les modèles non-spinelle.

La principale différence entre le modèle spinelle et le modèle non-spinelle tient aux positions relatives des atomes d'aluminium tétraédriques et octaédriques. Cependant, les coupes de ces structures pour obtenir les modèles de surface donnent naissance aux mêmes types de groupements pour une orientation cristallographique donnée, même si leur nombre et positions relatives peuvent varier selon le modèle et selon le plan de coupe choisi.^{56–59}

c- Structure électronique

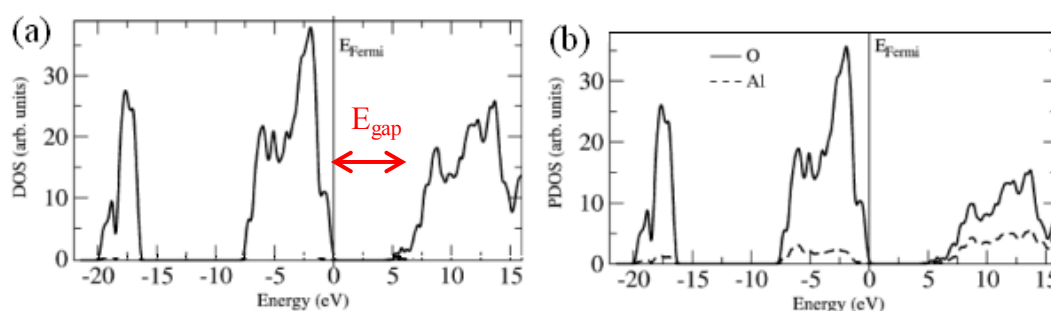


Figure I-10 : (a) Densité d'états et (b) densité d'états projetée pour l'alumine γ (modèle de Digne et coll.)⁴¹ L'énergie de Fermi est indiquée par une barre verticale, les niveaux occupés étant donc à des valeurs d'énergie négatives.

L'alumine est un matériau fortement isolant, à caractère ionocovalent. L'énergie de la bande interdite généralement mesurée est de l'ordre de 8,7 eV⁶⁰ (soit 143 nm, *i.e.* largement dans l'ultra-violet), à comparer avec celle du silicium qui est de 1,2 eV environ. Il est parfois observé que cette énergie de bande interdite est légèrement inférieure à celle de l'alumine α ,⁶¹ ce qui indique un caractère covalent plus marqué du solide dans le cas de l'alumine γ , en accord avec la présence d'atomes d'aluminium plus faiblement coordonnés (Al_{IV} contre Al_{VI} seulement dans l'alumine α). Les diagrammes de densité d'états (*Density Of States*, soit D.O.S. en anglais) et de densité d'états projetée (P.D.O.S. en anglais) calculés par D.F.T. par Digne et coll.⁴¹ pour un modèle de bulk type non-spinelle sont présentés en Figure I-10.

On peut remarquer que la largeur de la bande d'énergie interdite calculée par DFT est d'environ 5 eV seulement, contre 8,7 eV expérimentalement. Ceci trahit la capacité

intrinsèquement limitée de la D.F.T. à modéliser les états non liants, qui se traduit par une sous-estimation systématique des énergies de gap. La contribution non négligeable de l'aluminium dans les niveaux occupés et vides (*cf.* Figure I-10-b) révèle là encore un caractère partiellement covalent du solide malgré un pourcentage d'ionicté de 56 %.

I-2-2- Modèles de surface

A partir des différents modèles cristallographiques de l'alumine, des modèles de surface ont pu être élaborés, par clivage des structures.

a- Premiers modèles

Un des premiers modèles de surface proposé dans la littérature pour l'alumine γ est le modèle de Peri,⁶² datant de 1965. Il considère l'alumine comme un matériau de type spinelle, avec uniquement, au niveau de la surface, des atomes d'aluminium pentaédriques (octaèdres tronqués), et s'intéresse uniquement à la surface (100) – apparemment considérée à l'époque comme la plus favorablement exposée. La démarche proposée est la suivante : la surface est modélisée comme une couche d'anions hydroxyles formant un réseau carré, ce qui correspond effectivement à la surface (100) pour une structure spinelle. La déshydratation est modélisée comme le départ d'un hydroxyle et la transformation d'un autre hydroxyle, adjacent au premier, en ion O^{2-} , formant ainsi une molécule d'eau. Les simulations de type Monte-Carlo réalisées sur ce réseau sans tenir compte de la couche sous-jacente ont permis d'évaluer, pour un recouvrement en eau donné, l'environnement des hydroxyles restants – *i.e.* le nombre d'anions O^{2-} ou OH^- dans leurs voisinages directs – ainsi que la distribution de ces différents types d'hydroxyles. L'auteur identifie ainsi 5 environnements distincts donc 5 types d' OH^- , auxquels il attribue des bandes de vibration d'élongation I.R. observées entre 3700 et 3800 cm^{-1} . Les distributions de ces hydroxyles en fonction du recouvrement lui permettent d'expliquer qualitativement les modifications de spectres I.R. lors du séchage d'une alumine γ . Cependant, seule la surface (100) de l'alumine est examinée et il n'est pas tenu compte de l'environnement des hydroxyles en termes de cations aluminium. Les travaux réalisés postérieurement ont pourtant montré l'importance de ces deux éléments dans la description des spectres I.R. de la région des hydroxyles.

Knoezinger et Ratnasamy (1978) ont par la suite proposé un modèle de surface et une attribution des bandes I.R. des hydroxyles qui ont été très longtemps considérés comme des références.⁶³ Le principe est, là encore, de considérer la structure de l'alumine comme un

spinelle, et d'examiner, à l'instar du modèle de Peri, des plans terminaux composés d'hydroxyles. Deux alumines de structures similaires sont ainsi étudiées : l'alumine γ et l'alumine η . Les différences majeures avec le modèle proposé par Peri sont les suivantes : les trois surfaces majoritaires sont examinées (à savoir (100), (110) et (111)), et l'hapticité des hydroxyles est prise en considération. L'effet de la déshydratation est étudié comme la disparition d'un hydroxyle – pour laisser un atome d'aluminium exposé de type acide de Lewis– conjointe à la transformation d'un hydroxyle en ion O^{2-} . L'attribution des 5 bandes de vibration d'élongation O-H en I.R. correspondant à ce modèle est détaillée ci-dessous (voir paragraphe I-3-1-).

Ce modèle a été très employé pour l'interprétation de spectres I.R. enregistrés après l'adsorption de molécules.^{64,65} Cependant, comme dans les travaux de Peri, aucune reconstruction de surface n'est envisagée et aucune considération énergétique des différents plans n'est réalisée.

L'avènement de la modélisation moléculaire a permis au cours des dernières décennies d'affiner les modèles de surface, et, de ce fait, les attributions de bandes de vibration infrarouge.

b- Modèles de Digne et coll.

Un certain nombre de travaux de modélisation moléculaire concernent la surface de l'alumine γ . On peut citer des modèles de type cluster⁶⁶, qui peinent à prendre en compte la diversité des sites de surface ou le recouvrement en eau, ou des modèles périodiques. Les travaux de Sohlberg⁶⁷ expliquent par une reconstruction de surface le fait que des atomes d'aluminium tricoordinés, issus de l'exposition en surface d'atomes d'aluminium tétraédriques dans le bulk, ne soient pas observés en RMN de ^{27}Al , mais ne prennent pas en compte le problème de l'hydroxylation. Ceux de Ionescu et coll.⁵⁶ étudient bien l'adsorption d'une molécule d'eau sur les surfaces (100) et (110) de l'alumine gamma (modèle spinelle), mais pas l'effet du recouvrement.

La première étude systématique de l'effet de l'hydratation de la surface d'alumine par modélisation moléculaire est proposée par Digne et coll.^{41,59}, équipe travaillant dans le cadre de recherches IFPEN en collaboration avec l'ENS-Lyon. A partir du modèle non-spinelle développé par Krokidis et coll.⁴⁴, différents clivages ont été opérés pour obtenir la surface

énergétiquement favorable pour chacun des plans cristallographiques exposés. Les modèles de surfaces totalement déshydratées les plus favorables sont présentés en Figure I-11.

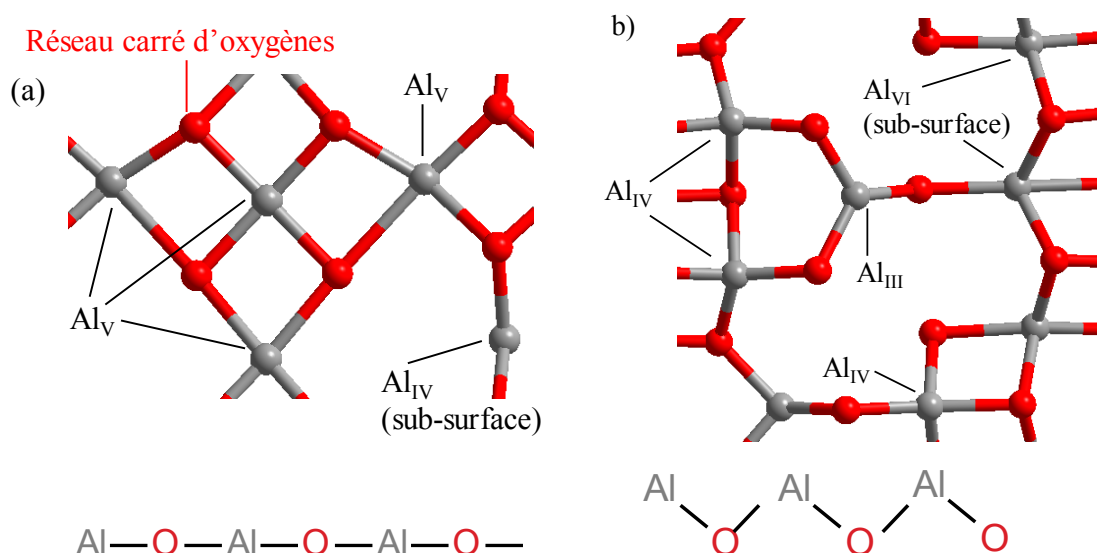


Figure I-11 : Couche atomique terminale des modèles moléculaires des surfaces d'alumine gamma déshydratées, vue de dessus (a) (100) (b) (110). Les atomes d'oxygènes sont figurés en rouge, les atomes d'aluminium en gris. En dessous de chaque modèle est représenté de manière schématique l'aspect de la surface vue de côté : la surface (100) est plane, tandis que la surface (110) est plus accidentée. D'après Digne et coll.⁵⁹

Si on observe uniquement des atomes d'aluminium pentacoordinés Al_V sur (100), la surface (110) présente 3 Al_{IV} et un Al tricoordonné (Al_{III}), en géométrie quasi-trigonale. Cette dernière espèce, du fait de sa très basse coordinence, est donnée pour être une espèce acide de Lewis très réactive, accommodant aisément une base de Lewis – en particulier de l'eau – pour former une espèce tétraédrique.

Sur ces surfaces ont été adsorbées des molécules d'eau en nombre croissant. Un modèle thermodynamique a permis de déterminer l'état d'hydratation thermodynamiquement favorable pour chacune de ces surfaces en fonction de la température et de la pression partielle en eau (Figure I-12).

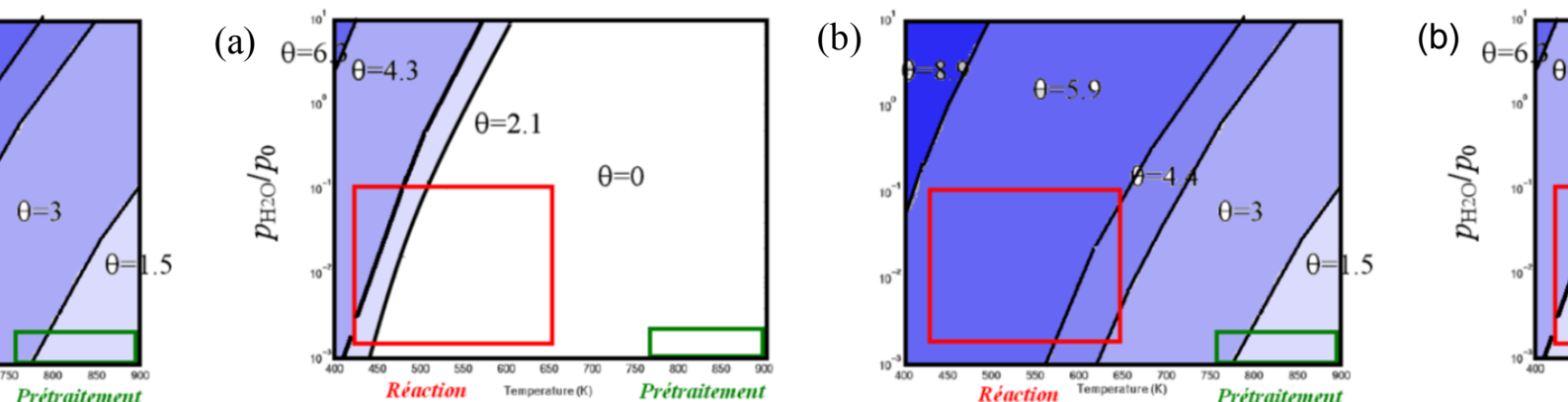


Figure I-12 : Diagrammes de stabilité thermodynamique des faces exposées de l'alumine gamma en fonction de la température (abscisse, en K) et de la pression partielle d'eau (ordonnée, en bar) (a) surface (100) (b) surface (110). Les taux de recouvrement en hydroxyle sont indiqués en OH/nm². Sont également indiqués les domaines correspondant aux conditions classiques de réaction (rouge) et de prétraitement (vert) pour la déshydratation des alcools.⁶⁸

On peut noter deux différences majeures entre les deux surfaces. La surface (100) se déshydrate à des températures notablement plus basses que la face (110). En particulier, aux températures de prétraitement usuelles pour des réactions de déshydratation, *i.e.* 500 °C environ, la surface (100) est totalement déshydratée, tandis que la surface (110) présente un certain degré d'hydratation (à savoir environ 2 OH/nm²). De plus, l'hydratation de la surface (100) se déroule sur des sites similaires (il n'y a pas de site particulièrement favorable, chaque Al_V accommode une molécule d'eau, dissociée ou non), tandis que de grandes différences sont observées sur la surface (110) : le site Al_{III} constitue de loin le site le plus favorable (il est particulièrement réactif d'une manière générale), puis viennent les sites Al_{IV} qui deviennent alors Al_V, et peuvent subir une deuxième hydratation, pour conduire à un Al_{VI} saturé. Cette face cristallographique présente également un site d'adsorption de l'eau sous forme bidentate. Notons par ailleurs que les hydroxyles de type μ_1 -OH de la surface (100) sont nécessairement liés à des Al_{VI}, tandis que leurs analogues sur les faces (110) peuvent également être liés à des Al_{IV} ou Al_V. La modélisation de l'adsorption de molécules-sonde, notamment la pyridine, et la simulation de spectres I.R. a permis d'évaluer l'acido-basicité des groupements de surfaces. Il apparaît que les hydroxyles les plus basiques sont les hydroxyles d'haptacité 1 (μ_1 -OH), et les plus acides ceux d'haptacité 3 (μ_3 -OH), ce qui est en accord qualitatif avec les charges formelles déterminées par Knoezinger et Ratnasamy.

Cependant, le calcul des fréquences de vibration infra-rouge des liaisons O-H des hydroxyles a nuancé l'attribution de Knoezinger et Ratnasamy. Ce point est développé au paragraphe I-3-1-. Remarquons ici que le taux d'hydroxylation semble être un paramètre capital dans la réactivité de l'alumine. En effet, le recouvrement en eau définit le type et le nombre de sites acides de Lewis disponibles, ainsi que la nature des hydroxyles de surface.

Il est à noter que Sautet et coll.^{69,70} ont par la suite proposé un raffinement de ces modèles de surface, qui considèrent que l'état d'énergie le plus bas est le seul présent à la surface de l'alumine. Les auteurs proposent de prendre en compte des inhomogénéités de surface en termes d'hydratation. Pour cela, ils considèrent la surface comme un ensemble de N cellules issues des travaux de Digne et indépendantes les unes des autres, éventuellement dans des états d'hydratation différents. Des considérations de physique statistique – dans l'ensemble grand canonique, le potentiel chimique μ de l'eau en phase gazeuse étant considéré comme constant – les conduisent à proposer que la fraction x_i de cellules dans l'état d'hydratation i (*i.e.* avec i molécules d'eau adsorbées) est donnée par le système d'équation :

$$x_i = \frac{\exp\left(\frac{E_i + i\mu}{k_B T}\right)}{\zeta} \quad \text{Équation I-1}$$

$$\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{P_{H_2O}}{k_B T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_{H_2O} k_B T}\right)^{3/2} \frac{1}{Z_{int}} \quad \text{Équation I-2}$$

$$\zeta = 1 + \sum_{i=1}^6 \exp\left(\frac{E_i + i\mu}{k_B T}\right) \quad \text{Équation I-3}$$

où E_i est l'énergie d'adsorption de i molécules d'eau et Z_{int} la fonction de partition interne d'une molécule d'eau. Comme l'Équation I-2 l'indique, cette fraction dépend explicitement de la pression partielle en eau. Les auteurs utilisent ce système d'équations pour évaluer la distribution des différents types de cellule pour une pression d'eau très faible (environ 10^{-3} Pa) et trouvent qu'il existe des zones de température dans lesquelles il y a coexistence de différents états. En particulier, ils montrent qu'un faible pourcentage de cellules totalement déshydratées, faisant donc apparaître un Al_{III} très réactif, existe encore dans ces conditions ($100 - 150$ °C, $P_{H_2O} \approx 10^{-3}$ Pa).

Enfin, Wischert et coll.⁷⁰ ont mis en évidence des reconstructions de surface de la surface (110) pour certains taux d'hydratation (9.0 OH.nm^{-2}) par migration d'un atome d'aluminium d'une position pseudo-octaédrique à une position tétraédrique. Cette reconstruction entraîne une forte stabilisation de la surface, et est susceptible d'affecter les domaines de stabilité des différentes surfaces prédits par Raybaud et coll.⁶⁸ (voire Figure I-12).

c- Modèles d'alumine dopée

En utilisant les modèles de surface d'alumine qu'ils avaient développés, Digne et coll. ont étudié l'effet du dopage de surface par des cations et anions monovalents, respectivement Na^+ et Cl^- .^{71,72} Dans les deux cas, l'ion est introduit par substitution soit du proton d'un hydroxyle, soit d'un OH^- de surface. Les ions Na^+ s'échangent de manière privilégiée avec les protons les plus acides, tandis que les anions s'échangent avec les hydroxyles les plus basiques. Il est également intéressant de noter que les auteurs signalent que les ions sodium sont de moins bons acides de Lewis potentiels que les atomes d'aluminium vis-à-vis de l'adsorption de molécules d'eau. Pour ces deux exemples de dopants, les spectres vibrationnels I.R. ont pu être simulés et comparés aux spectres expérimentaux (*cf.* paragraphe I-3-1-).

Par ailleurs, Chizallet et Raybaud^{73,74} ont établi des modèles de surface d'alumine gamma silicée. Leur démarche consiste à adsorber des greffons $\text{Si}(\text{OH})_4$ à la surface de l'alumine, puis, grâce à des calculs de dynamique moléculaire en champ de force et *ab initio*, à observer une reconstruction partielle de surface. Les différents groupements de surface fournissent une grande diversité de sites. Notamment, un type de site particulier appelé silanol pseudo-pontant permet d'expliquer l'acidité atypique de ce matériau. Une représentation schématique est exposée en Figure I-13.

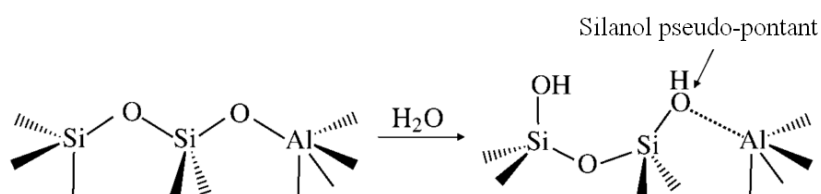


Figure I-13 : Espèce dite « silanol pseudo pontant », modélisé dans le cas d'une silice-alumine. D'après Chizallet et Raybaud.⁷³

DeWith et coll. ont établi des modèles de surface par des méthodes en champ de force (non quantiques)⁷⁵ ou quantique (code VASP)⁷⁶ pour la surface de l'oxyde mixte MgAl_2O_4 (type spinelle), ainsi que l'adsorption de molécules d'eau sur celle-ci.

Notons enfin que Pandey et coll. ont proposé un modèle utilisant une description complètement ionique de l'aluminate de zinc.⁷⁷

I-2-3- Bilan

Un certain nombre de modèles ont été développés pour rendre compte de l'état de surface de l'alumine, en vue d'étudier sa réactivité de surface à l'échelle moléculaire. En particulier, les deux principales faces exposées ainsi que leurs états d'hydratation préférentielle ont pu être déterminés dans les conditions de réaction usuelles. Enfin, des modèles moléculaires de la surface d'alumine modifiée par des ions – notamment Cl^- , Na^+ – ainsi que de la surface d'une silice-alumine amorphe ont été établis et pourront être utilisés pour étudier l'effet d'une modification surfacique sur la réactivité des matériaux vis-à-vis des alcools.

Les parties suivantes s'attachent à exposer l'état des connaissances concernant l'interaction des alcools sur les matériaux aluminiques. Les phénomènes d'adsorption sont évoqués dans un premier temps. Les réactions de transformation sont abordées ensuite, sous l'angle expérimental et théorique.

I-3- Identification spectroscopique par infra-rouge des espèces obtenues par adsorption d'alcools sur alumine gamma

La spectroscopie I.R. est une méthode très employée pour l'identification d'espèces organiques adsorbées sur des solides ainsi que pour le suivi des réactions de surface. Cette partie du rapport s'intéresse aux caractéristiques spectroscopiques relevées dans la littérature pour l'alumine gamma d'une part, pour les alcools d'autre part, et enfin pour les alcools adsorbés sur l'alumine gamma.

I-3-1- Alumine gamma

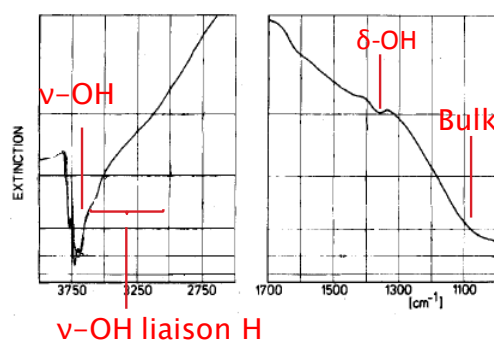


Figure I-14 : Allure du spectre I.R. de l'alumine gamma.⁷⁸

Le spectre I.R. de l'alumine gamma présente deux zones d'absorption significative, présentées en Figure I-14 :

- Une zone s'étendant d'environ 3800 à 3200 cm^{-1} , où apparaissent les vibrations d'élongation O-H associées aux hydroxyles de surface. La partie large de ce massif, entre 3600 et 3200 cm^{-1} , correspond à des vibrations de groupements hydroxyles associés par liaisons hydrogène. A haute résolution, il est possible de distinguer 5 bandes dans la gamme de nombre d'onde 3800-3600 cm^{-1} .
- La zone de nombres d'onde inférieurs à 1100 cm^{-1} environ, qui contient les vibrations de réseau de l'alumine.

Les bandes d'élongation peuvent être attribuées à différents types d'hydroxyles, selon l'haptacité de l'atome d'oxygène (*i.e.* le nombre d'atomes d'aluminium auquel il est lié). Comme indiqué précédemment, Knoezinger et Ratnasamy⁶³ ont employé leur modèle de surface pour proposer une attribution de ces bandes qui a longtemps fait référence (Tableau I-1). Elle est fondée sur le modèle de la valence de Pauling, les fréquences les plus élevées étant attribuées aux OH de charge négative la plus élevée, et inversement. En d'autres termes, les hydroxyles les plus basiques ($\mu_1\text{-OH}$) résonnent à nombre d'onde plus élevé (vers 3800 cm^{-1}), tandis que les OH les plus acides ($\mu_3\text{-OH}$) résonnent à nombre d'onde plus faible (vers 3600 cm^{-1}).

Les travaux de modélisation moléculaire de Digne et coll.^{41,59} ont permis d'affiner cette attribution, également décrite dans le Tableau I-1. L'observation générale quant à la relation entre nombre d'onde et acidité ou basicité des hydroxyles est confirmée par ces travaux.

Tableau I-1 : Fréquences des vibrations d'élongation des hydroxyles de surface de l'alumine gamma, calculées par Digne et al.⁵⁹ La colonne « Knoezinger Assignment » provient des travaux de Knoezinger et Ratnasamy.⁶³

Site	Surface	$d(\text{OH})$ (Å)	$\omega_{\text{cal.}}$ (cm ⁻¹)	$\omega_{\text{exp.}}$ (cm ⁻¹)	Knözinger's assignment
HO- μ_1 -Al _{IV}	(110)	0.984	3842	3785-3800	HO- μ_1 -Al _{IV}
HO- μ_1 -Al _{VI}	(100)	0.988	3777	3760-3780	HO- μ_1 -Al _{IV}
HO- μ_1 -Al _V	(110)	0.988	3736	3730-3735	HO- μ_2 -(Al _{VI} , Al _{IV})
HO- μ_2 -Al _V ^b	(110)	0.991	3707	3690-3710	HO- μ_3
HO- μ_3 -Al _{VI}	(100)	0.997	3589	3590-3650	H bonded
HO- μ_1 -Al _{IV} ^c	(110)	1.019	3206		
H ₂ O- μ_1 -Al _{VI}	(100)	0.992/1.096	3717		
H ₂ O- μ_1 -Al _V	(110)	0.998/1.093	3616		

c - H-bonded

Cette attribution peut se révéler intéressante dans le cadre de l'étude de réactivité de surface puisqu'elle permet, en étudiant l'apparition ou la disparition des bandes de déterminer le type d'hydroxyle affecté, et donc éventuellement d'obtenir des indices relatifs au type de site actif mis en jeu.

Digne et al. ont par ailleurs observé expérimentalement et modélisé les modifications des vibrations d'élongation O-H dans le cas d'une alumine gamma dopée par des anions⁷² (Cl⁻) ou des cations⁷¹ (Na⁺). Sur ces spectres (Figure I-15), les auteurs ont observé, dans le cas de l'alumine dopée Cl⁻ (a), une disparition des bandes de fréquence les plus élevées (3794 et 3775 cm⁻¹). Ils en ont déduit que les ions chlorure se substituaient préférentiellement aux hydroxyles les plus basiques, soit les μ_1 -OH. Les modèles moléculaires construits en parallèle ont permis de confirmer cette observation. D'autre part, dans le cas d'une alumine dopée Na⁺ (b), ils ont observé une disparition de la bande de plus basse fréquence (3670 cm⁻¹), ainsi qu'un déplacement vers des fréquences moindres de la bande à 3775 cm⁻¹ (vers 3750 cm⁻¹), sans modification de la bande de plus haute fréquence. Ils en ont déduit, en s'appuyant sur des calculs de modélisation moléculaire, que les ions Na⁺ se substituent préférentiellement aux protons les plus acides de la surface (μ_3 -OH). Le déplacement bathochrome de la bande à 3775 cm⁻¹ est interprété comme la manifestation de l'implication des OH dans des liaisons de coordination avec l'ion sodium.

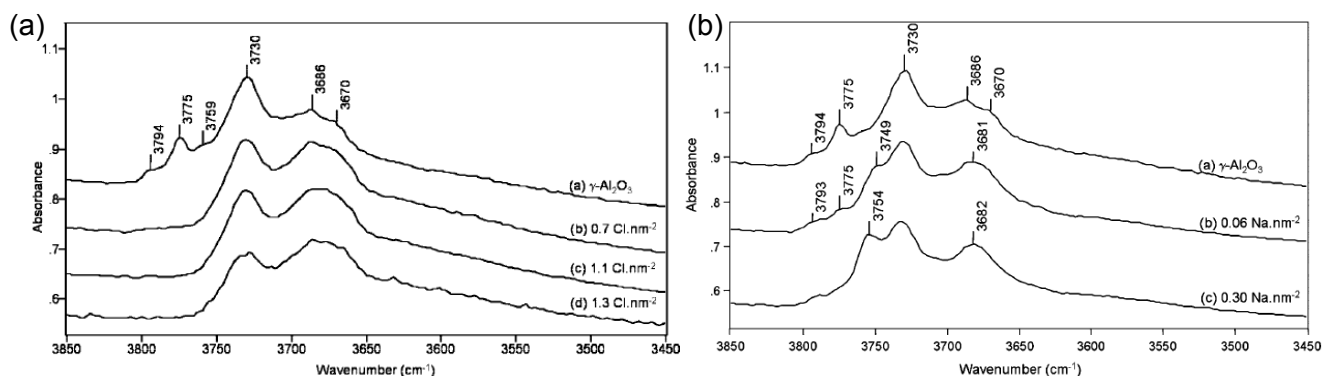


Figure I-15 : Spectres I.R. dans la zone des hydroxyles de surface de l'alumine gamma (a) dopée avec des quantités croissantes de Cl^- , d'après ⁷² (b) dopée avec des quantités croissantes de Na^+ , d'après Digne et coll.⁷¹

Le Tableau I-1 pourra donc servir de base pour l'identification des sites de surface impliqués dans la formation des intermédiaires au cours d'expériences de spectroscopies I.R. *operando*.

I-3-2- Alcools

a- Espèces en phase gaz

Le spectre I.R. en phase gazeuse de l'isopropanol est donné à titre d'exemple en Figure I-16.

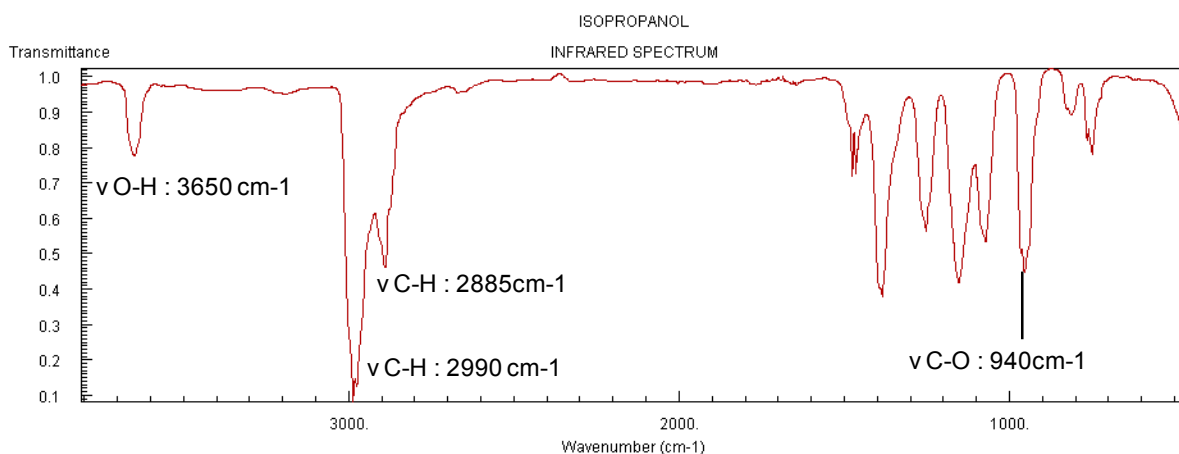


Figure I-16 : Spectre I.R. de l'isopropanol en phase gazeuse. Les types de vibrations et les fréquences associées sont également indiqués.⁷⁹

Sont à remarquer les bandes d'absorption suivantes, que l'on retrouve sur d'autres alcools :

- Vibration d'élongation O-H : apparaît vers 3650 cm^{-1} . En phase gazeuse, il s'agit d'une bande fine. L'apparition de liaisons hydrogène provoque un élargissement de cette bande.
- Vibrations d'élongation C-H : on observe 2 bandes distinctes vers 2990 cm^{-1} et 2885 cm^{-1} . La première correspond aux vibrations C-H des groupes méthyles en β de l'alcool, la deuxième à la vibration C-H $_{\alpha}$. S'agissant de liaison C-H de type alcane, les nombres d'ondes associés sont inférieurs à 3000 cm^{-1} .
- Vibration d'élongation C-O : bande fine vers 940 cm^{-1} . Il est à noter que la fréquence de cette bande dépend de la classe d'alcool. Sur le méthanol, elle apparaît vers 1040 cm^{-1} , vers 970 cm^{-1} pour le propan-1-ol, et vers 900 cm^{-1} sur le tert-butanol.

Une attribution complète est proposée par Dobrowolski et coll.⁸⁰ sur la base d'expériences (isopropanol en matrice d'argon, utilisation d'isotopes) et de calculs de fréquences de vibration harmoniques et anharmoniques par DFT (Gaussian, B3LYP). On retiendra que la bande située autour de 1250 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation O-H (β -OH), et certaines fréquences sont dédoublées par un phénomène de résonance de Fermi. Par ailleurs, notons que le caractère anharmonique des vibrations ν -CH évalué dans cette étude est très dépendant du mode de vibration considéré, et varie entre 10 et 100 cm^{-1} .

b- Espèces adsorbées

Les travaux combinés de spectroscopie infrarouge et de microcalorimétrie menés par Lavalley et coll.^{81,82} – faisant suite aux travaux d'autres auteurs^{78,83–85} – ont conduit à proposer différents modes d'adsorption des alcools sur l'alumine gamma, qui se retrouvent d'ailleurs sur d'autres types de solides.^{86,87} Ils sont schématisés dans la Figure I-17.

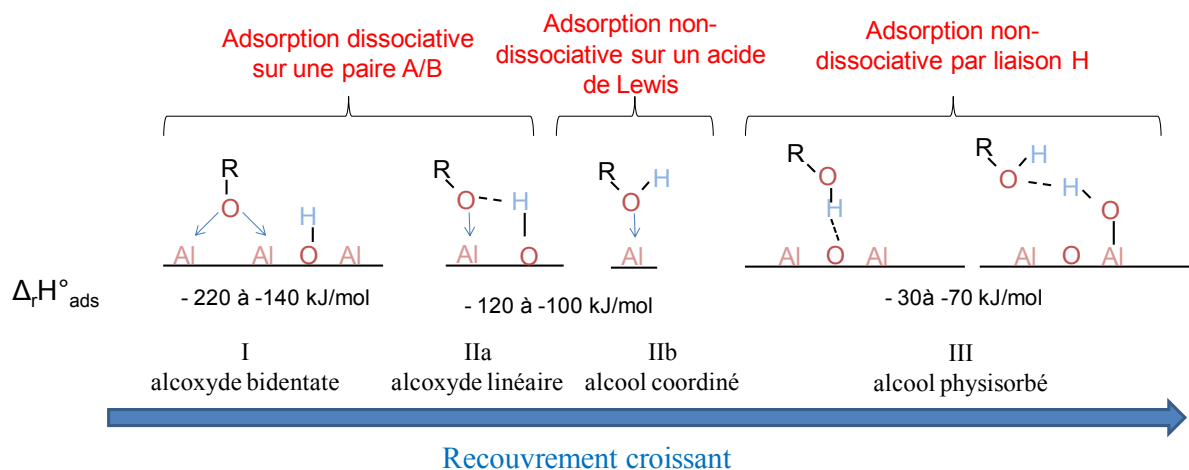


Figure I-17 : Modes d'adsorption des alcools sur alumine gamma, classés par ordre croissant d'enthalpie d'adsorption.^{78,83-85,88}

Au cours de l'adsorption, les environnements chimiques et électroniques des partenaires impliqués – *i.e.* la surface de l'alumine et l'alcool – se trouvent modifiés. Il en résulte des modifications de leurs spectres I.R. Les modifications des bandes d'absorption des hydroxyles de l'alumine seront commentées dans un premier temps, puis les différentes bandes des alcools.

En général, les auteurs observent une disparition des bandes de vibration d'élongation des O-H de plus hautes fréquences.^{78,81,83,84,89} Dans le modèle de Digne, cela correspond aux hydroxyles basiques de type μ_1 -OH. En parallèle, la partie large de ce massif (entre 3600 et 3300 cm^{-1}), qui correspond aux hydroxyles liés par liaisons H, augmente en intensité et en diffusivité. L'analyse précise des phénomènes de surface est délicate. Deo et coll.^{84,85} interprètent ceci comme un déplacement bathochrome lié à la formation de liaisons H entre groupements hydroxyle et molécules d'alcool physisorbées. Knoezinger⁷⁸ remarque à faible recouvrement une simple disparition des bandes de fréquences les plus élevées, sans augmentation de l'intensité de la bande large. A plus fort recouvrement, en revanche, il retrouve l'augmentation de la bande des liaisons H. Il conclut à l'existence de deux espèces interagissant différemment avec les hydroxyles, que l'on peut supposer être les espèces I ou II d'une part et III d'autre part (*c.f.* Figure I-17).

Matyshak et coll. n'observent que la diminution des bandes à 3725 et 3685 cm^{-1} , et pas d'apparition de bandes dans le massif des OH. Ils concluent cette fois à un départ d'eau pendant l'adsorption de l'alcool. Cette idée est à rapprocher des résultats obtenus par

Moravek et coll. en réactivité^{90,91} (c.f. I-4-1-a-). Il est toutefois difficile d'estimer le taux de recouvrement en alcool dans ces expériences, ce qui rend la comparaison avec les travaux de Knoezinger délicate. Remarquons que les hydroxyles impliqués ici, en se référant au Tableau I-1, correspondent à des hydroxyles μ_1 -OH (Al_V) et μ_2 -OH (Al_V), tous deux présents sur la surface (110) de l'alumine seulement.

Parmi les bandes du spectre de l'alcool, la plus susceptible d'être modifiée est la bande de vibration d'élongation O-H, centrée vers 3600 cm^{-1} . La présence d'une bande large vers 3300 cm^{-1} est considérée par certains auteurs comme la signature d'une espèce physisorbée (III) ou adsorbée de manière non dissociative (IIb).^{78,92}

En outre, les bandes de vibration d'élongation C-H, et notamment celles des liaisons C-H $_{\alpha}$, se voient déplacées par la coordination de l'alcool à un acide de Lewis. Le caractère dissociatif ou non peut d'ailleurs être évalué de cette manière. Knoezinger⁷⁸ a observé un déplacement bathochrome de ces bandes dans le cas de l'adsorption de l'isobutanol sur alumine γ . Il en a conclu, sur des considérations orbitales, à l'adsorption non dissociative de l'alcool. Lavalley et coll.⁸⁸ se sont opposés à cette conclusion, en démontrant que le déplacement est hypsochrome dans le cas d'une adsorption non dissociative, et bathochrome pour une adsorption dissociative. Cette interprétation semble dorénavant acceptée. Cependant, il est souvent difficile de détecter ces modifications de spectre pour les alcools autres que le méthanol, les vibrations C-H $_{\alpha}$ et les autres vibrations C-H se recouvrant. Une technique permettant de s'affranchir de ce problème, utilisée d'ailleurs par les auteurs précités, consiste à utiliser l'alcool deutéré en α . Ainsi, les fréquences d'intérêt apparaissent séparément des autres.

La manière la plus répandue actuellement pour déterminer l'état de l'alcool adsorbé consiste à observer les déplacements de la bande de vibration d'élongation C-O. Il est généralement admis que l'adsorption provoque un déplacement hypsochrome de celle-ci, qui est plus important dans le cas d'une adsorption dissociative. Deo et coll. observent pour l'isopropanol adsorbé sur alumine un déplacement de la fréquence de cette bande d'environ 100 cm^{-1} , mais ils l'attribuent à une molécule d'alcool physisorbée (III), tout en concluant par comparaison avec le spectre d'un alcoxyde d'aluminium à l'existence conjointe d'une espèce adsorbée de manière dissociative (IIa). Busca et coll.⁸¹ observent également un déplacement de bande d'environ 80 cm^{-1} , qu'ils attribuent à un alcool adsorbé de manière associative ou dissociative, indifféremment (IIa ou IIb), l'espèce III physisorbée étant peu discernable de

l'alcool en phase gazeuse d'après ces auteurs. La possibilité de distinguer par spectroscopie I.R. deux espèces de type méthoxy – bidentate (I) et linéaire (Ia) – a été proposé par Lavalley et coll., en étudiant l'adsorption du méthanol sur thorine,⁸² puis sur dioxyde de titane.⁹³ L'espèce linéaire correspond à une bande de fréquence plus élevée (1127 cm^{-1}) et l'espèce bidentate à une bande de fréquence plus faible (1060 cm^{-1}). L'espèce moléculaire ne présente pas de déplacement notable de cette bande. Ces considérations ont ensuite été reprises dans le cas d'alcools adsorbés sur alumine gamma.^{89,94} Ce comportement a pu être également confirmé par modélisation moléculaire par H. Petitjean au cours de ses travaux de thèse (méthanol sur CaO.^{95,96} Notons par ailleurs que cette bande apparaît dans la zone du spectre proche de celle de l'absorption du réseau d'alumine, ce qui fait que certains auteurs (dont Knözinger) ne l'ont pas étudiée.

On retiendra les deux grandes caractéristiques spectroscopiques qui se dégagent de cet examen de la littérature :

- Adsorption sous forme d'alcoolate : déplacement hypsochrome fort de la bande de vibration d'élongation C–O et déplacement bathochrome des bandes de vibration d'élongation C–H ;
- Adsorption sous forme moléculaire : pas de déplacement de la bande de vibration d'élongation C–O et déplacement hypsochrome des bandes de vibration d'élongation C–H.

Enfin, certains auteurs^{78,83–85,89} identifient également une espèce de type carboxylate de surface (Figure I-18), décrite comme apparaissant par chauffage d'un alcoxyde primaire de surface et qui est difficilement désorbée. par l'observation de 2 bandes autour de 1600 et 1400 cm^{-1} , qui ont été attribuées par comparaison avec le spectre I.R. de carboxylates d'aluminium.^{83,84} En revanche, son mécanisme de formation reste mal compris. Deo et coll. proposent le mécanisme présenté en Figure I-18. Comme on peut le voir, la nature des intermédiaires (ionique ou radicalaire) n'est pas indiquée. Cependant, les auteurs déclarent avoir observé par spectrométrie de masse les dégagements de gaz prévus dans ce mécanisme (*i.e* ; du méthane dans le cas de l'isopropanol, en très faible quantité). Enfin, remarquons que Busca et coll.,⁸¹ s'ils ont bien observé une bande dans ce domaine spectral, l'ont attribuée aux vibrations de type $\delta\text{-CH}_3$.

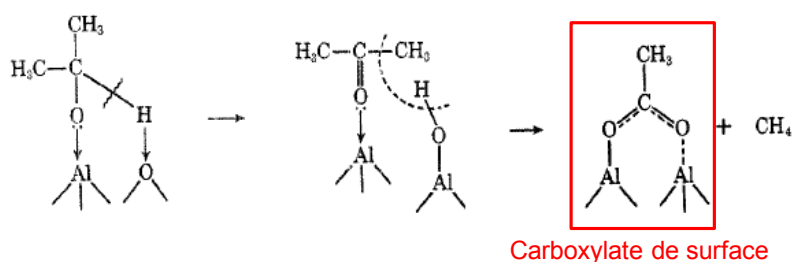


Figure I-18 : Proposition de mécanisme de formation d'un carboxylate de surface à partir de l'isopropanol adsorbé sur alumine gamma, avec dégagement de méthane. D'après Deo et al.⁸⁴

L'attribution des bandes d'autres types (δ -O-H, δ -C-H, ρ -CH₃, ν -C-C), quand elles sont mentionnées, sont généralement assez discordantes. Une des raisons est qu'elles se recouvrent partiellement entre elles, ou avec certaines des bandes précitées, en particulier la vibration d'élongation C-O. Le Tableau I-2, ainsi que la Figure I-19, proposés par Matyshak et coll.⁸⁹ proposent un jeu d'attribution des bandes aux différentes espèces susmentionnées formées par adsorption du méthanol sur alumine gamma.

Tableau I-2 : Attribution des fréquences aux groupements des différentes espèces observées lors de l'adsorption du méthanol sur alumine gamma. D'après Matyshak et coll.⁸⁹

Frequency, cm ⁻¹	Assignment	Surface complex
1682 1658 1633 1608	$\nu(\text{C=O})$	Formaldehyde coordinated in the monodentate and bidentate modes
1320	$\delta(\text{CH})$ in CHO	
2890	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	
1590 1390 1375 2905	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ $\delta(\text{CH})$ $\nu(\text{CH})$	Formate
1190 1150 2825	$\nu(\text{-O-C})$ $\delta(\text{CH}_3)$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	Linear methoxy group
1090 2845 2945	$\nu(>\text{O-C})$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	Bridging methoxy group
3725 3685	$\nu(\text{-OH})$ $\nu(>\text{OH})$	Hydroxyl group

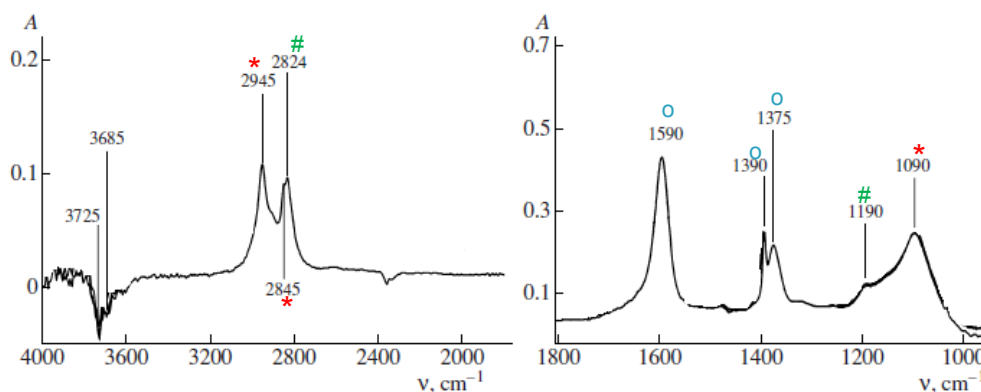


Figure I-19 : Spectres I.R. en soustraction de l'adsorption de méthanol sur alumine γ , dans deux régions différentes. Les pics marqués d'une étoile (*) sont attribués à un méthoxyde pontant, les dièses (#) à une espèce méthoxyde linéaire, et enfin les ronds (o) à une espèce de type carboxylate. D'après Matyshak et coll.⁸⁹

Enfin, notons ici que, dans le cadre d'une étude concernant l'adsorption d'hydrures de métaux de transition, la fréquence de vibration d'élongation Al-H (H de type hydrure) a pu être observée à environ 1900 cm^{-1} par Joubert et coll., ce que confirment des études théoriques par D.F.T.⁶⁹

I-3-3- Bilan

Il apparaît donc envisageable d'étudier par spectroscopie I.R. la structure des adsorbats de surface ou des intermédiaires réactionnels suffisamment stables dans les conditions de réaction (*operando*). A cette fin, la fréquence de vibration d'élongation C-O semble être un marqueur de choix, permettant de distinguer les espèces fréquemment recensées dans la littérature : monodentates ou bidentates, moléculaires ou dissociées. Néanmoins, il convient de rappeler que ces bandes de vibrations d'élongation sont susceptibles d'être masquées par les bandes d'absorption du substrat aluminique, ce qui nécessitera des précautions particulières en pratique – en s'assurant de ne pas saturer le détecteur par exemple.

L'examen des bandes de vibration C-H semble également pouvoir se révéler fructueux. Cependant, dans le cas de l'isopropanol, cette région contient un grand nombre de bandes, et la contribution de la liaison la plus pertinente ($\nu\text{ C-H}_\alpha$) devra être isolée, par exemple en employant le dérivé deutéré de l'isopropanol correspondant. Il est délicat d'isoler dans la littérature un ensemble cohérent d'attribution de bandes pour un autre alcool que le méthanol, en particulier pour l'isopropanol. En ce sens, il convient d'établir nos propres attributions. L'apport de la modélisation moléculaire pourra se révéler à ce titre précieux.

I-4- Réactivité des alcools sur alumine gamma

La réactivité des alcools sur alumine a été très étudiée dans les années 1970, notamment par Knoezinger et coll.⁹⁷⁻¹¹⁰ Relativement peu de travaux ont été publiés depuis les années 1990, à l'exception des dernières années, où la modélisation moléculaire revêt une certaine importance. Cette partie du rapport se concentre sur les résultats expérimentaux relevés dans la littérature, les résultats de modélisation étant traités dans la partie suivante.

Les réactions envisageables sont décrites dans le paragraphe I-1-2-. Les données relatives aux réactions de déshydratation seront d'abord exposées, puis celles concernant les réactions de déshydrogénation, avant d'aborder la réactivité des alcools sur des aluminas modifiées.

I-4-1- Réactions de déshydratation

Comme exposé au paragraphe I-1-2- deux types de réactions de déshydratation sont envisageables : intramoléculaire (notée dans la suite D.I.M.) et intermoléculaire (que nous appellerons par la suite D.E.M.). Sur la base de résultats de tests catalytiques, Knoezinger et coll.¹⁰⁴ ont proposé le schéma réactionnel décrit en Figure I-20 pour la transformation d'alcools sur alumine γ .

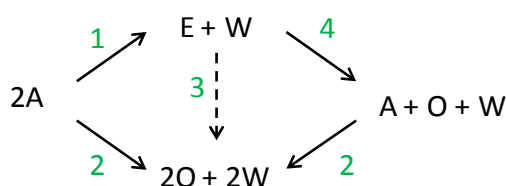


Figure I-20 : Chemins réactionnels de la réactivité des alcools sur alumine. A : Alcool, O : Oléfine, W : Eau, E : Ether. D'après Knoezinger et Koehne.¹⁰⁴

Les réactions de déshydratation intramoléculaire (2) et intermoléculaire (1) apparaissent comme des réactions parallèles, mais le produit de la réaction intermoléculaire – l'éther – peut se décomposer (3 et 4) pour aboutir au produit de la réaction intramoléculaire – l'oléfine. En ce sens, ces réactions sont également successives. Néanmoins, la littérature tend à considérer essentiellement l'aspect parallèle de ces réactions. Pour cette raison, les résultats concernant la DIM et la DEM seront présentés séparément, avant qu'un comparatif général soit établi.

a- Déshydratation intra-moléculaire (D.I.M.)

i- Ordre de réaction et effet de l'eau

Dans le cas de la déshydratation du *tert*-butanol, qui mène exclusivement à l'oléfine, Knoezinger et coll.⁹⁷ ont pu obtenir une loi de vitesse de réaction de la forme de l'Équation I-4

$$r = r_0 \frac{\sqrt{P_A}}{\sqrt{P_A} + bP_{H_2O}} \quad \text{Équation I-4}$$

où P_A est la pression partielle de l'alcool, P_{H_2O} la pression partielle de l'eau, b une constante thermodynamique, r la vitesse de réaction, et r_0 la vitesse limite de la réaction à saturation. Une loi de vitesse de ce type est à relier, d'après les auteurs, à un modèle de type Langmuir-Hinshelwood, dans lequel l'adsorption de l'alcool se fait sur deux sites équivalents. Ils proposent un mécanisme réactionnel faisant intervenir la coordination de l'alcool par liaisons H comme exposé en Figure I-21. Notons que, dans ce formalisme, l'eau agit comme un poison s'adsorbant de manière compétitive sur les mêmes sites que l'alcool. Les auteurs ont estimé la variation en fonction de la température de la constante $b = b_0 \exp(\Delta\lambda/RT)$, dans laquelle $\Delta\lambda$ mesure la différence d'énergie d'adsorption entre l'eau et l'alcool, à environ 30 kJ.mol⁻¹ (*tert*-butanol).⁹⁷ Cependant, il semble que d'après le modèle cinétique cette quantité ne se ramène pas simplement à la différence des énergies d'adsorption, mais à la différence de l'énergie d'adsorption de l'eau et de la moitié de l'énergie d'adsorption de l'alcool. Il est donc délicat d'en tirer des conclusions quant à l'adsorption préférentielle de l'une ou l'autre de ces molécules sans informations complémentaires. Si l'on considère $\Delta_{\text{ads}}H_{H_2O} = -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$, on trouve que l'alcool est adsorbé de manière préférentielle de 40 kJ.mol⁻¹ (*i.e.* $\Delta_{\text{ads}}H_{\text{alcohol}} = -140 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

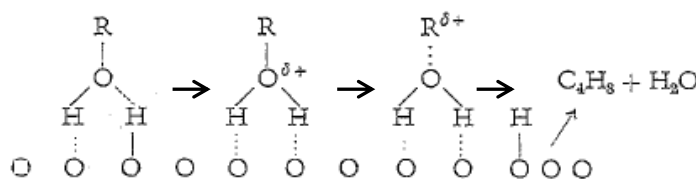


Figure I-21 : Schéma de mécanisme réactionnel proposé par Knoezinger et Buehl.⁹⁷

Selon d'autres auteurs, cette loi est difficilement compatible avec une cinétique de type Langmuir-Hinshelwood. De Mourgues et coll.¹¹¹ ont proposé un modèle faisant intervenir deux sites, l'un permettant la coordination de l'alcool, et l'autre celle de molécules d'eau, et postulé que l'occupation de ce dernier type de site empêche la dissociation de l'alcool. Très récemment, DeWilde et coll.¹¹² ont publié un mécanisme présentant certaines similarités dans le cas de l'éthanol, dans lequel la formation de dimères de surface eau-eau ou eau-alcool ou encore alcool-alcool inhibe la réaction de formation de l'alcène. Il est présenté en Figure I-22. La nature des sites actifs n'est en revanche pas discutée, pas plus que le mécanisme de l'étape élémentaire cinétiquement déterminante.

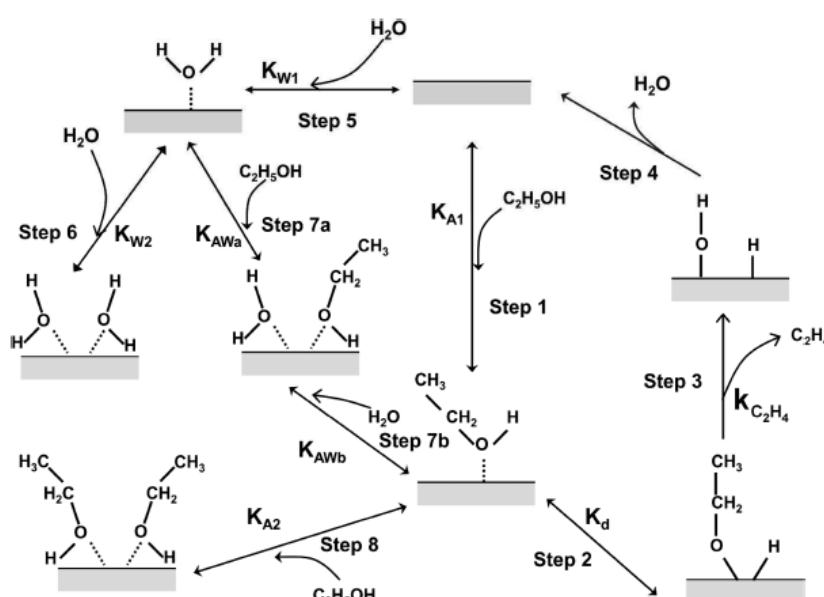


Figure I-22 : Mécanisme réactionnel avec inhibition par la formation de dimères de surface, proposé par DeWilde et coll.¹¹²

ii- Etape Cinétiquement Déterminante (E.C.D.)

Des expériences complémentaires¹⁰⁸ utilisant des alcools deutérés permettent d'observer un effet cinétique isotopique primaire dans le cas d'une deutération en β – rapport r_H/r_D de l'ordre de 4 à 120 °C, tendant vers 1,5 à 200 °C – permettant de conclure à un mécanisme concerté de type E2 pour l'étape cinétiquement déterminante (E.C.D.). Notons que cette observation expérimentale n'exclut pas une E.C.D. de type E1_{CB}, dans laquelle l'hydrogène est extrait pour conduire à un carbanion. La deutération du groupement hydroxyle lui-même ne conduit à aucun effet cinétique isotopique, ce qui renseigne sur la non-participation de la liaison O-H de l'alcool dans l'E.C.D. Ces résultats infirment la proposition de De Mourgues et coll.¹¹¹ selon laquelle la désorption d'eau est l'étape cinétiquement déterminante. Ces

conclusions se retrouvent dans des expériences plus récentes menées par Shi et coll.¹¹³, toujours pour le *tert*-butanol, qui indiquent également la préférence d'un mécanisme concerté même pour les alcools tertiaires – pour lesquelles on suppose généralement un mécanisme de type E1 en catalyse homogène acide. D'autre part, l'orientation de la sélectivité dans le cas où les éliminations de type Zaytsev ou Hoffman sont possibles, et/ou dans lesquels une sélectivité *cis/trans* est permise (ex. : butan-2-ol, Figure I-23), mène à des compositions éloignées de ce que l'on peut attendre dans le cas d'une élimination de type E1 – en particulier, on observe en général un rapport *cis/trans* de l'ordre de 10.^{98,114} Ces derniers éléments semblent confirmer la prédominance d'un mécanisme de type E2.

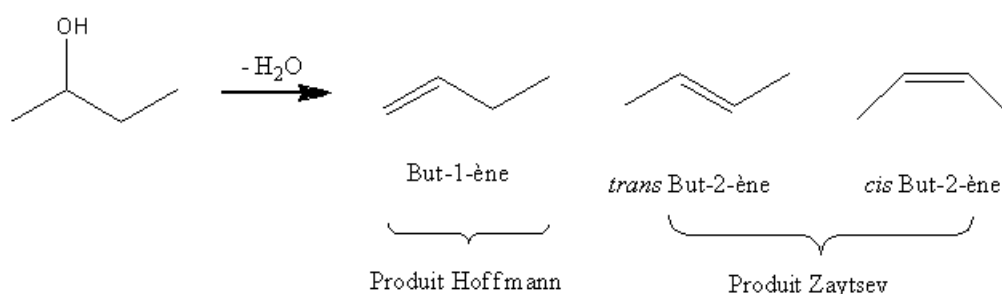


Figure I-23 : Produits de déshydratation envisageables dans le cas du butan-2-ol.

Les énergies d'activation mesurées par Knoezinger^{97,98,108} sont de l'ordre de la centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce que l'on retrouve dans des séries d'expériences ultérieures conduites par d'autres auteurs.^{115–117} Elles sont généralement indépendantes de la pression partielle en alcool – ce qui indique que le mécanisme proposé est valable sur une large gamme de pressions partielles. Cependant, il est intéressant de noter que cette énergie d'activation dépend de la classe de l'alcool : Knoezinger, par exemple, détermine que l'énergie d'activation de la déshydratation d'un alcool primaire vers l'oléfine est plus élevée que pour un alcool secondaire ou tertiaire ($125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'isobutanol contre $106 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le *tert*-butanol), ce que Roy et coll. confirment.¹¹⁵ Citons la valeur de $121 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ obtenue par Auroux et Gervasini pour la déshydratation de l'isopropanol en propène.³⁰ En revanche, au sein d'une classe d'alcools, les variations sont très limitées.¹¹⁷

Enfin, on relève dans la littérature quelques valeurs d'entropie d'activation mesurées. Là encore, citons la valeur de $-53 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ déterminée par Auroux et coll. dans le cas de la conversion de l'isopropanol sur alumine γ .¹¹⁶

iii- Site actif

Si le mécanisme E2 de l'étape cinétiquement déterminante semble globalement bien admis, en revanche, la nature de l'espèce réactive adsorbée ainsi que celle du site actif ont été notablement débattues dans la littérature.

Comme indiqué ci-dessus (Figure I-21), Knoezinger et coll. proposent pour la formation de l'alcène que **l'espèce réactive est l'alcool lié par deux liaisons hydrogène aux groupements hydroxyles du support**. Cette considération est appuyée par des expériences d'empoisonnement sélectif des sites de surface couplées à des tests catalytiques et des mesures I.R.¹⁰⁹ La concentration surfacique des sites actifs est estimée entre 0,1 et 1 site par nm² (1,7 à 17·10⁻¹¹ mol.cm⁻²), soit un ordre de grandeur inférieur à la densité régulière de sites acides de Lewis à ces températures (environ 4 nm⁻²).⁶³ Ils en tirent la conclusion que les espèces de type acide de Lewis ne sont pas impliquées dans la réaction. De fait, Wang et coll., sur des alumines sol-gel, n'ont pu établir de corrélation entre formation du propène et concentration en sites acides de surface dosés par NH₃-TPD.¹¹⁸ Knoezinger et coll. proposent l'intervention de sites de faible probabilité d'existence, différents des sites réguliers, qu'ils appellent « sites-X », constitués d'un hydroxyle de type μ_1 -OH à proximité de deux sites acides de Lewis. Cependant, ce type de site n'est plus évoqué par la suite dans la littérature.

Ce modèle a été contesté par un certain nombre d'auteurs, en particulier pour ce qui concerne la non-intervention des sites acides de Lewis. Moravek et coll.^{90,91,119} ont étudié la déshydratation de l'isopropanol en régime transitoire et ont observé la libération d'eau antérieure à la libération de propène. De plus, après avoir échangé les groupements hydroxyle de la surface avec de l'eau marquée H₂¹⁸O, l'eau libérée par la réaction était pour l'essentiel marquée, ce qui indique que celle-ci provient non pas de l'alcool mais plutôt de la surface. Ils ont donc proposé le mécanisme décrit en Figure I-24. Dans ce mécanisme, l'eau est effectivement libérée avant l'alcène, et **l'espèce réactive est un alcoxyde bidentate**, dans laquelle interviennent deux atomes d'Al acides de Lewis. Les auteurs précisent que ce mécanisme rend non nécessaire la distinction acide de Lewis – acide de Brønsted, étant donné qu'un acide de Brønsted mène au même type d'intermédiaire qu'un acide de Lewis. Ces auteurs supposent en fait la coexistence de ce mécanisme, dit « voie alcoxyde », avec la voie proposée par Knoezinger dans laquelle l'espèce réactive est un alcool physisorbé, dite « voie moléculaire », la première voie étant plus efficace que la seconde.

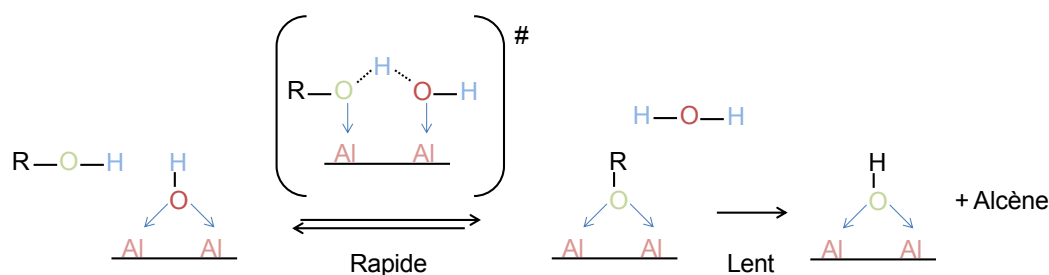


Figure I-24 : Schéma réactionnel proposé par Moravek et coll., dite « voie alcoxyde ».⁹⁰

L'hypothèse d'une **espèce alcoxyde en tant qu'espèce réactive** est également proposée par DeCanio et coll.,⁹² qui constatent la formation d'alcène même lorsqu'aucun alcool physisorbé ou adsorbé de manière moléculaire n'est détectable (I.R.), ce qui contredit l'hypothèse de Knoezinger. Par des expériences I.R., Golay et coll.¹²⁰ proposent l'existence de **trois espèces de type alcoxyde en surface, l'une d'elle étant l'espèce réactive**, consistant en « une espèce éthanolate coordonnée de manière bidentate sur des cations Al^{3+} stabilisée par liaison H à un groupement hydroxyle de surface adjacent », présente en surface à une concentration estimée à environ 3 nm^{-2} ($5,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) – soit sensiblement plus que ce qui est estimé par Knoezinger, mais qui correspond à la concentration de sites acides de Lewis réguliers. Néanmoins, cette conclusion est basée sur la déconvolution de la région des vibrations $\nu\text{-C-H}$, qui est délicate, comme cela a été mentionné plus haut. Notons que Matyshak et coll.⁸⁹ proposent une analyse similaire.

Berteau et coll. quant à eux mettent en avant **l'importance du caractère basique du catalyseur**, en particulier pour l'abstraction de l'atome d'hydrogène β , et proposent une paire acide de Lewis – base comme site actif.¹²¹ Ladite base doit être suffisamment forte pour pouvoir extraire cet atome d'hydrogène.

Narayanan et coll.¹²² ont étudié les effets de la variété allotropique d'alumine employée, et montré que l'alumine α était moins réactive d'un facteur 1000 que l'alumine γ , mais que les alumines γ et δ avaient des caractéristiques similaires (γ étant légèrement plus active), et observé pour celles-ci un « effet de compensation », dont ils ont déduit une « similarité électronique et structurale des sites actifs » des deux variétés d'alumine.

Récemment, Kwak et coll. ont réalisé des expériences de désorption en température programmée de l'éthanol sur de l'alumine γ calcinée à différentes températures.¹²³ Ils notent que le pic de désorption principal (éthène) se produit à température plus faible à mesure que la température de calcination augmente, jusqu'à stabilisation (autour de 470 K) pour les

températures de calcination supérieures à 673 K. Cette température correspond, d'après les modèles de surface de Digne et coll.,⁵⁹ à la température à partir de laquelle la surface (100) de l'alumine est totalement déshydratée. Les auteurs concluent **que la surface active de l'alumine est la surface (100) et les sites actifs sont donc les atomes d'aluminium pentacoordinés correspondants**. Des expériences d'empoisonnement de l'alumine par BaO, supposé n'interagir qu'avec ces mêmes atomes d'Al pentacoordinés, mènent les auteurs à la même conclusion. On peut néanmoins objecter que, toujours d'après les modèles de Digne et coll., des sites Al pentacoordinés existent sur cette même surface pour des températures de calcination inférieures à 673 K. On ne devrait donc pas observer de déplacement du pic de désorption de l'alcène, mais une hausse de son intensité. La conclusion pourrait être plutôt que les sites les plus actifs sont découverts après une température de calcination de 673 K. Notons de plus que les expériences de TPD menées dans ce travail ne permettent d'obtenir que le produit de déshydratation intramoléculaire (alcène), mais pas le produit de déshydratation inter-moléculaire (éther), ce qui se retrouve dans d'autres travaux.^{115,124}

Enfin, citons les travaux de Zotov et coll.¹²⁵ qui ont établi une corrélation entre la vitesse de déshydratation de l'éthanol sur alumine pure ou dopée par du sodium, des chlorures ou des sulfates, et la concentration de sites permettant la formation d'un radical cation de l'anthracène (donc des sites accepteurs d'électrons) mesurée par RPE. La concentration de ces sites est évaluée pour l'alumine pure égale à 0,001 sites.nm⁻² ($1,66 \cdot 10^{-13}$ mol.cm⁻²), soit inférieure d'un facteur 100 à 1000 à la concentration de sites évaluée par Knoezinger.⁶³

iv- Stéréochimie

Comme indiqué ci-dessus, la stéréochimie de cette réaction a parfois été étudiée sur les alcools permettant ce type d'étude. Il en ressort que :⁹⁹

- La régiosélectivité est le plus souvent observée en faveur du produit de l'élimination de Hofmann (H - alcène le moins substitué) devant le produit de Zaytsev (Z). Le rapport Z/H augmente cependant avec la température de réaction.
- La stéréosélectivité est généralement en faveur du produit *cis*. Un modèle régulièrement retrouvé repose sur le fait qu'avec les substituants du même côté, la molécule, dans son état de complexe activé, peut s'incliner par rapport à la surface pour limiter les répulsions stériques entre les substituants et la surface – possibilité qui n'est pas laissée avec les substituants en position *trans*.

b- Déshydratation inter-moléculaire (D.E.M.)

i- Cinétique et Mécanisme

Knoezinger et coll.^{102,105} ont pu établir une loi cinétique analogue à celle décrite par l'Équation I-4 pour la transformation d'éthanol en éther sur alumine γ . L'ordre 0 pouvant être atteint si $P_A \rightarrow +\infty$, ils déduisent que la réaction se déroule selon un **mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood**, dans lequel les deux molécules d'alcools sont adsorbées. La question de savoir si ces deux types de sites sont identiques ou non a été abordée par Jain et Pillai.¹²⁶ Selon ces auteurs, les deux sites sont distincts, et distincts également de ceux impliqués dans la formation des alcènes. Knoezinger et coll. proposent, en utilisant les résultats d'expériences par empoisonnement sélectif,¹⁰⁹ que l'un des alcools est adsorbé sous forme d'alcoolate, tandis que le second est physisorbé par liaisons hydrogène aux groupements de surface. Il est intéressant de noter que Shi et Davis¹²⁷ ont par la suite observé un **comportement de type Eley-Rideal** (peu convaincant en raison d'un nombre de points de mesure non discriminant) mais qu'ils arrivent à des conclusions de même nature quant aux espèces impliquées. Notons enfin que Knoezinger et coll. ont essayé à modéliser la cinétique de cette réaction en mettant en jeu différents types de sites (acides ou basiques), mais que la distinction s'est révélée délicate. Les auteurs concluent donc que « l'analyse cinétique n'est pas un bon outil pour l'élucidation du mécanisme de cette réaction ». D'autre part, DeWilde et coll.¹¹² ont élaboré, de la même manière que pour la réaction de formation de l'alcène (Figure I-22), un mécanisme mettant en jeu l'inhibition des sites par la formation de dimères eau-eau ou eau-alcool. L'observation de l'empoisonnement des sites actifs par de la pyridine à des taux différents pour la D.E.M. et la D.I.M. les a conduits à supposer l'existence de **deux types de sites distincts pour les deux réactions** – rejoignant en cela les conclusions de Knoezinger et coll.¹⁰⁹ La concentration de ces sites est déterminée dans cette même étude par un empoisonnement sélectif par de la pyridine, comme égale à $0,1 \text{ site.nm}^{-2}$ ($1,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$).

Un mécanisme impliquant les deux espèces adsorbées a été proposé par Shi et Davis à partir de tests sur des alcools chiraux (Figure I-25).¹²⁷ L'étape clé consiste en une substitution nucléophile dans laquelle l'alcoolate joue le rôle de nucléophile, tandis que l'espèce physisorbée se comporte en électrophile. L'inversion de configuration de type Walden observée par les auteurs les conduit à pencher pour une réaction de type S_N2 .

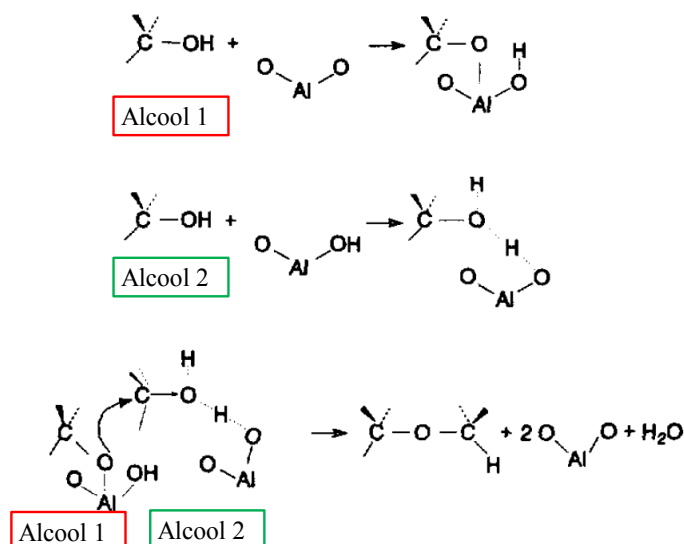


Figure I-25 : Mécanisme de formation de l'éther sur alumine, tel que proposé par Shi et coll.¹²⁷ L'alcool noté « alcool 1 » est adsorbé sous forme d'alcoolate, tandis que l'« alcool 2 » est adsorbé par liaisons H (ou en phase gazeuse en considérant un mécanisme Eley-Rideal).

ii- Paramètres d'activation

Comme indiqué ci-dessus, l'étape cinétiquement déterminante apparaît sur alumine gamma comme une réaction de type S_N2 . Certains auteurs ont pu déterminer les paramètres d'activation correspondants. On retiendra notamment les valeurs données par Auroux et Gervasini de 90 kJ.mol^{-1} pour l'enthalpie d'activation et $-148 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour l'entropie d'activation dans le cas de la formation de diisopropyléther à partir d'isopropanol.¹¹⁶

c- Comparaison - Bilan

En considérant les deux réactions (D.I.M. et D.E.M.) comme seulement parallèles, on peut relever dans la littérature les observations suivantes quant à l'occurrence préférentielle de l'une devant l'autre :

- Une hausse de la température favorise généralement la formation de l'alcène. On peut relier ce fait aux enthalpies d'activation respectives de ces réactions : la plus faible énergie d'activation de la D.E.M. la favorise à basse température, tandis que sa moindre entropie d'activation (réaction bimoléculaire, contre monomoléculaire pour la D.I.M.) la désavantage à haute température ;
- Une pression d'alcool élevée favorise la formation de l'éther. On peut justifier ce fait en considérant que la réaction menant à celle-ci est bimoléculaire, et donc favorisée

par une pression plus élevée de l'alcool – cependant, Knoezinger et al. observent des lois cinétiques similaires pour les deux types de réaction ;

- La nature de l'alcool a également une influence : la formation de l'éther n'est significative que pour les alcools primaires, ainsi que pour deux alcools secondaires : isopropanol et butan-2-ol. Dans les autres cas, l'alcène est formé en majorité ;
- Enfin, il est intéressant de noter que Berteau et coll.¹²⁸ ont pu établir une relation entre la sélectivité éther/alcène et une concentration de sites dits « d'acidité intermédiaire », la sélectivité envers l'éther augmentant avec la concentration desdits sites ; de plus, ces mêmes auteurs mettent en évidence le fait que le caractère basique du matériau joue également un rôle :¹²¹ une alumine modifiée de manière à être rendue moins basique tend à avoir une sélectivité envers l'éther plus faible.

Rappelons enfin que la formation de l'alcène peut également être consécutive à la formation de l'éther par décomposition de ce dernier.

I-4-2- Réaction de déshydrogénation

Comme le schéma réactionnel des alcools sur alumine proposé par Knoezinger le laisse entendre (Figure I-20), la sélectivité de l'alumine gamma pure pour la déshydrogénation est très limitée, et n'est généralement pas observée dans les conditions usuelles – en l'absence d'oxygène dans le fluide réactionnel du moins.

a- Observation d'une sélectivité pour la déshydrogénation

Une sélectivité notable pour la déshydrogénation des alcools sur l'alumine ou ses dérivés peut néanmoins être observée dans certains cas de figure.

En premier lieu, la présence d'une atmosphère oxydante permet d'observer des produits de déshydrogénation. C'est le cas par exemple dans les études menées par Gervasini et coll.³⁰ ainsi que par Matyshak et coll.⁸⁹

Wang et coll.¹¹⁸ ont par ailleurs pu constater, dans le cas d'alumines préparées par la méthode sol-gel, des sélectivités appréciables en acétone (conversion de l'isopropanol). Cette sélectivité décroît avec la température, à mesure que la conversion augmente, et que la sélectivité en propène augmente. Les auteurs établissent une corrélation entre la concentration

de sites basiques (mesurés par TPD de CO_2) et la sélectivité en acétone (et non pas la vitesse de déshydrogénation). Ils déduisent de leurs expériences que les centres actifs pour cette réaction sont liés aux défauts de structure formés par cette méthode de préparation – en particulier aux lacunes d'aluminium qui sont à l'origine, selon eux, de la formation de sites basiques.

La formation d'acétone à partir d'isopropanol est observée dans certains cas sur des alumines modifiées par ajout d'ions métalliques. Par exemple, un métal de transition tel que le cobalt est à même de conduire à la formation d'acétone.¹²⁹ Dans ce cas, il est vraisemblable que les propriétés oxydantes dudit métal soient responsables de cette modification de la sélectivité. Le magnésium mène également à cette observation.¹³⁰ Notons que, dans ces deux cas, il est difficile de s'assurer de l'homogénéité du matériau : il est possible que la phase active soit un domaine d'oxyde de l'ion dopant (CoO ou MgO en l'occurrence). L'utilisation d'alumines additionnées d'ions Zn^{2+} permet également la déshydrogénation de l'isopropanol, ce que certains auteurs attribuent, même pour de faibles teneurs en zinc, à des particules d'oxyde de zinc ZnO .¹³¹ Pourtant, Strohmeier et coll. ont montré l'absence des bandes de vibration caractéristiques de ZnO en spectroscopie Raman laser.¹³² Il est à noter que les alumines dopées au sodium ne présentent pas particulièrement d'activité déshydrogénante,¹³³ alors que l'ajout d'ions sodium est réputé accroître le caractère basique de l'oxyde.^{38,134} De plus, Gervasini et coll.¹¹⁶ n'obtiennent aucune sélectivité envers la déshydrogénation en dopant de l'alumine avec des ions aussi divers que Ni^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} ou Zr^{4+} .

La formation de composés carbonylés sur alumine serait donc à relier à la présence de défauts de surface ou à celle d'impuretés ou d'ions dopants. Le rôle exact joué par ces derniers semble cependant mal compris.

b- Mécanismes

Deux mécanismes antagonistes sont trouvés dans la littérature pour la formation de dérivés carbonylés à partir d'alcools sur des oxydes. Les deux décrivent l'adsorption de l'alcool comme dissociative selon la liaison O-H – l'espèce réactive serait donc un alcoxyde de surface. La différence réside dans l'étape cinétiquement déterminante consistant en l'abstraction de l'hydrogène en α .

Le premier mécanisme (noté « proton »), proposé par exemple par Di Cosimo et coll.,^{135–137} met en jeu l'abstraction de cet hydrogène par un oxygène basique du support, comme

décrit en Figure I-26. Il se forme un groupement hydroxyle de surface, dont l'atome d'hydrogène présente une charge partielle positive, ce qui lui confère un caractère « proton ». L'espèce quant à elle porte une charge formelle négative en α d'un atome d'oxygène électrodonneur. Ce mécanisme est généralement invoqué pour justifier la sélectivité de certains oxydes considérés comme basiques (comme MgO) : une forte basicité est supposée faciliter l'abstraction du proton. Néanmoins, la validité, en termes de chimie organique, de l'intermédiaire carbanionique, fortement déstabilisé par la présence de l'atome d'oxygène électrodonneur à proximité, peut être discutée.

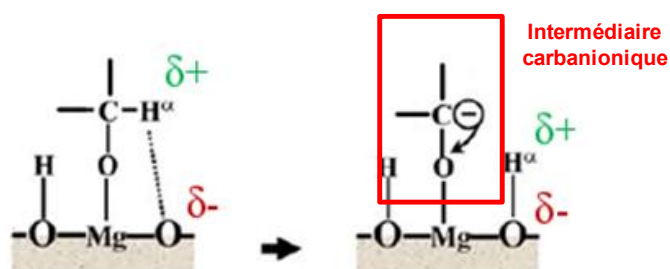


Figure I-26 : Mécanisme de déshydrogénation des alcools sur MgO proposé par DiCosimo et coll., mettant en jeu l'abstraction d'un proton par un atome d'oxygène basique du support. Noté mécanisme « proton ».

Le second mécanisme (noté « hydrure ») propose quant à lui l'abstraction de l'hydrogène non plus par un atome d'oxygène, mais par un cation métallique du support, pour mener à la formation d'une espèce de surface de type « hydrure » métallique. S'il est communément proposé pour des oxydes réputés présenter un caractère oxydo-réducteur marqué – comme les oxydes de zinc ZnO^{138} ou cérium CeO_2^{139} – il est parfois également invoqué pour des matériaux « purement » acido-basiques, comme MgO^{140} ou les hydroxyapatites.^{18,141} Un schéma réactionnel proposé par Tsuchida sur hydroxyapatite est reproduit en Figure I-27. Ce mécanisme, s'il semble plus probable du point de vue de la stabilité des espèces mises en jeu, ne permet en revanche plus d'établir de lien avec le caractère basique des solides – lequel lien est d'ailleurs contesté par certains auteurs.¹⁴² Le paramètre clé dans ce cas semble être la capacité du cation métallique à stabiliser un hydrure. En ce sens, les éléments alcalino-terreux (Ca, Mg) sont réputés pour former relativement facilement des hydrures métalliques.

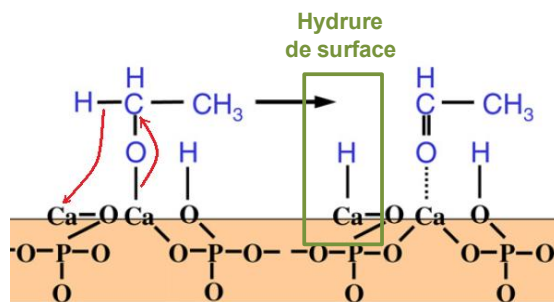


Figure I-27 : Mécanisme de déshydrogénation des alcools, ici sur hydroxyapatite, proposé par Tsuchida et coll.,¹⁸ mettant en jeu l'abstraction d'un hydrure par un cation métallique de surface. Noté mécanisme « hydrure » par la suite.

Il est intéressant de noter que Di Cosimo et coll.¹⁴³ ont pu établir pour une famille d'hydrotalcites (co-précipités Mg/Al) une corrélation entre activité déshydrogénante vis-à-vis des alcools et activation hétérolytique de la dissociation d'hydrogène, donnée pour se produire, dans le cas de MgO¹⁴⁴ comme dans le cas de l'alumine,¹⁴⁵ avec formation d'un hydrure métallique de surface. Ceci plaide pour le mécanisme dit « hydrure ». Néanmoins ces auteurs proposent systématiquement le mécanisme « proton ». L'existence de telles espèces d'hydrure d'aluminium a pu être caractérisée expérimentalement sur alumine γ (vibration d'élongation à environ 1900 cm⁻¹), et modélisée par D.F.T.^{146,147} Il apparaît qu'elles ne sont stables que lorsque l'hydrure est adsorbé sur un aluminium tricoordiné, dont l'existence en présence d'eau – *i.e.* dans les conditions usuelles de déshydratation des alcools – est peu probable. On peut néanmoins proposer que dans le cas d'une alumine sol-gel, telle que celle préparée par Wang et coll.,¹¹⁸ la quantité d'atomes d'aluminium tricoordinés exposés en surface est plus importante qu'une alumine gamma « classique », ce qui pourrait expliquer son activité déshydrogénante plus marquée.

I-4-3- Réactivité des dérivés d'alumine et autres oxydes

Le présent paragraphe regroupe les tendances générales concernant la réactivité des alcools sur les dérivés d'alumine d'une part, et sur d'autres types d'oxydes d'autre part.

a- Dérivés d'alumine

Comme cela a déjà été mentionné, l'ajout d'ions dopants en surface de l'alumine en modifie les propriétés. Berteau et coll.³⁸ ont étudié par diverses techniques les propriétés

acido-basiques d'alumines dopées et ont pu établir l'échelle d'acidité suivante (du plus basique au plus acide) :



Si l'ordre précis est parfois discuté, la tendance générale selon laquelle l'ajout de cations engendre une basicité accrue tandis que l'ajout d'anions rend le matériau plus acide fait consensus.^{39,133,134}

Ces modifications de l'acidité de surface ont des conséquences sur les réactivités des matériaux vis-à-vis des alcools.

i- Cations

D'une manière générale, il est observé que l'ajout de cation abaisse l'acidité de l'alumine, ce qui entraîne une baisse de l'activité de déshydratation des alcools (en nous limitant au cas des cations des deux premières lignes de la classification périodique).

Citons notamment l'exemple du sodium. Srinivasan et coll.¹³³ observent une baisse importante de l'activité déshydratante dès l'introduction de quelques ppm de sodium en surface. Cet abaissement de la réactivité évolue de manière non linéaire avec la quantité de sodium introduite (Figure I-28). Néanmoins, l'énergie d'activation associée à la déshydratation est indépendante de l'introduction de sodium. Ils en déduisent que la baisse d'activité est due non pas à un abaissement de la force des sites actifs, mais à une diminution du nombre de sites disponibles. Un atome de sodium désactive en moyenne une dizaine de sites actifs – pour les premiers atomes du moins. Cette conclusion se retrouve chez Lavalley et coll., avec les mêmes ordres de grandeur.¹⁴⁸ Moravek et coll., en exploitant des expériences de catalyse par pulses, parviennent à la conclusion que le sodium empêche l'alcool de réagir selon le mécanisme baptisé « voie alcoxyde », faisant de la « voie moléculaire », supposée moins efficace, le mécanisme prédominant. Ces conclusions ne sont pas incompatibles avec les conclusions de Srinivasan et Lavalley, mais sont vraisemblablement à relativiser en fonction de la quantité de sodium introduite.

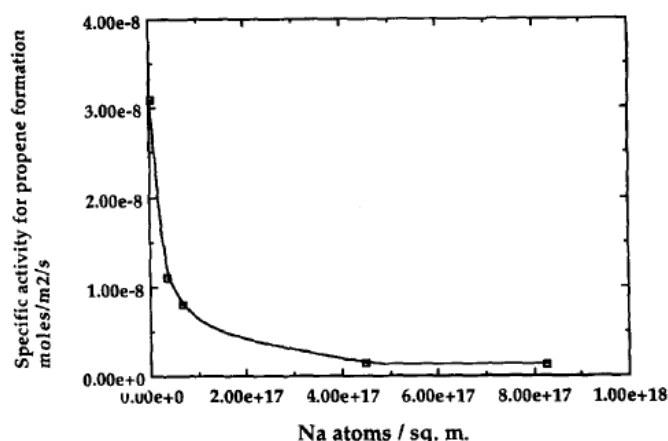


Figure I-28 : Effet de l'introduction de sodium en surface de l'alumine γ sur la vitesse de formation de propène, d'après Srinivasan et coll.¹³³

L'ajout de magnésium a déjà été mentionné comme permettant la formation d'acétone.¹³⁵ Une baisse de l'activité de déshydratation est également observée, comme dans le cas du sodium, certes de manière moins marquée.¹⁴⁹ Le même comportement est attribué au dopage par du zinc (Zn^{2+}).^{134,142}

ii- Anions

A l'inverse, l'introduction d'anions en surface de l'alumine (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ...) entraîne une hausse du caractère acide des matériaux, en même temps qu'une hausse de l'activité déshydratante.^{116,121,134} Dans le cas de la conversion du butan-1-ol, Berteau et coll. précisent qu'un intermédiaire de type carbocation est envisageable pour des alumines dopées au fluor, au vu de la forte sélectivité pour des produits isomérisés. Ceci les conduit à proposer que le mécanisme de l'étape cinétiquement déterminante tend vers le mécanisme limite de type E1.¹²¹

iii- Silice-alumine amorphe

Les silices-alumines amorphes sont des matériaux qui peuvent être préparés par dopage d'une alumine γ pré-existante, en employant des précurseurs de type organosiliciques, par exemple. Ils ont la particularité remarquable de présenter une acidité plus marquée que celle de leurs matériaux parents – alumine et silice.^{150,151} Une explication à cet effet synergique entre silicium et aluminium est proposée par l'existence de silanols pseudo-pontants, déjà décrits en Figure I-13.⁷³

La catalyse de conversion des alcools a été étudiée par Berteau et coll. sur une large gamme de rapport Si/Al.¹⁵² Ils observent une augmentation de la conversion de l'alcool (butan-1-ol) avec le pourcentage de silicium, jusqu'à une fraction molaire de 70 % environ en silice, puis l'activité chute jusqu'à zéro pour la silice pure (Figure I-29). D'autre part, un fort pourcentage de silicium entraîne une hausse de la sélectivité vers les produits déshydratés puis isomérisés (but-2-ène), tandis qu'un faible pourcentage de silice entraîne une sélectivité vers les produits de simple déshydratation (dibutyléther et but-1-ène). Ce fait est interprété par les auteurs comme le passage d'un mécanisme de type E1 pour les échantillons de forte teneur en silice et présentant une forte acidité de type Bronsted, vers un mécanisme type E2 pour les matériaux aluminiques, dont l'acidité de Lewis se conjugue à une concentration de sites basiques plus importante que pour les solides siliciques.

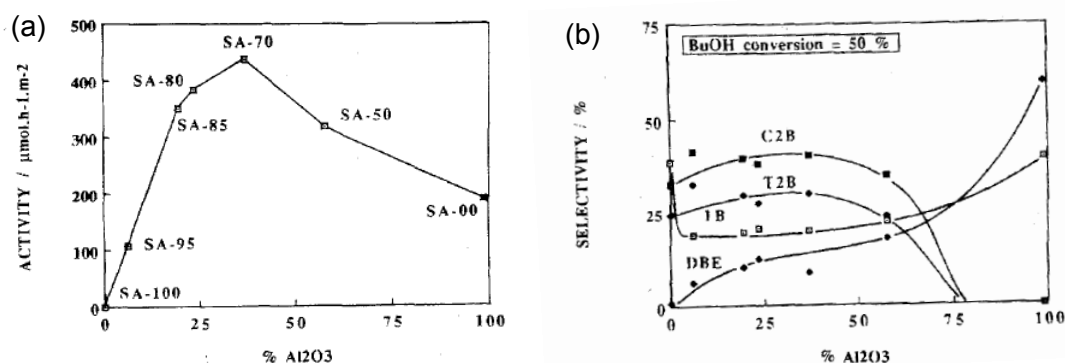


Figure I-29 : Réactivité du butan-1-ol sur silice-alumines amorphes, pour différentes teneurs en silice, d'après Berteau et coll.¹⁵² (a) Activité en fonction de la teneur en alumine (b) sélectivités : DBE, DiButylEther ; 1B, But-1-ène ; T2B, *Trans* But-2-ène ; C2B, *Cis* But-2-ène.

b- Autres solides inorganiques

i- Zéolithes

Les zéolithes, qui sont des solides présentant une forte acidité de type Bronsted, peuvent également catalyser la déshydratation des alcools, avec une activité comparable à celle des silices-alumines amorphes.^{153,154} Il est admis que la déshydratation intramoléculaire vers l'alcène se produit selon un mécanisme de type E1.¹⁵⁵

Néanmoins, en raison du caractère confiné de l'environnement réactionnel, des produits de condensation des alcools *via* des alcènes sont régulièrement observés.¹⁵⁶ Ainsi, à partir d'alcools à chaîne courte (C₁-C₄) peuvent être obtenus des alcènes comportant plus de 5 atomes de carbone, voire des composés aromatiques. Le caractère acide plus marqué des

zéolithes explique également la formation de produits de condensation. D'autre part, des expériences de type « stop-flow » ont pu mettre en évidence le caractère plus marqué de la réaction inverse de la déshydratation – à savoir la réhydratation des alcènes par une molécule d'eau – menant à une baisse apparente de l'activité catalytique du matériau.¹⁵⁴

Enfin, la possibilité d'échanger les protons des zéolithes par des cations permet de moduler la sélectivité vis-à-vis de la formation de l'éther, de l'alcène,^{154,157} de la formation de produits de condensation de chaîne carbonée ou de produits aromatiques.¹⁵⁶ La réaction de déshydrogénation a pu être observée dans une faible mesure, en l'absence d'une phase métallique ou de l'adjonction d'un composé oxydant, sur des zéolithes de types ZSM-5 échangées par des ions alcalins (Na^+ , Cs^+).^{158,159}

ii- Hydroxyapatites

Les hydroxyapatites (HAP) sont des phosphates de calcium, de formule générale $\text{Ca}_{10-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z}$, avec $0 < z < 1$. La réactivité de l'éthanol est affectée par la stoechiométrie de l'HAP (rapport Ca/P) de la manière suivante :¹⁸

- Pour $\text{Ca/P} \approx 1,50$: la conversion de l'éthanol est orientée vers la formation d'éthène, le matériau est considéré comme acide ;
- Pour $1,50 < \text{Ca/P} < 1,67$: la conversion de l'éthanol est orientée vers la formation d'acétaldéhyde, le matériau est considéré comme basique.

Par ailleurs, ces matériaux – lorsqu'ils sont proches de la stoechiométrie $\text{Ca/P} = 1,67$ – permettent d'obtenir, à partir d'éthanol, du butan-1-ol comme produit majoritaire. MgO permet également ce type de réaction, appelé « réaction de Guerbet », mais le butanol reste le produit minoritaire.

iii- Oxydes de métaux de transition

Un exemple de résultats de tests catalytiques de conversion d'alcool (cyclohexanol en l'occurrence) sur des oxydes de métaux de transition est présenté en Figure I-30. On remarque que ces oxydes présentent une sélectivité marquée pour la réaction de déshydrogénation – à l'exception notable de l'oxyde de vanadium V_2O_5 , pourtant réputé pour ses qualités de catalyseur d'oxydation,¹⁶⁰ ce que les auteurs de l'article attribuent à une prédominance de groupements acides de Brønsted de surface.

Catalyst	Products (wt.%)			
	C-hexene	C-hexanol	C-hexanone	Phenol
MgO	~	64.0	30.6	1.4
ZnO	3.9	26.1	67.6	–
Fe ₂ O ₃	8.9	65.9	22.7	1.0
Mn ₂ O ₃	3.3	75.0	18.0	1.2
V ₂ O ₅	99.7	–	–	–
Cr ₂ O ₃	16.5	42.1	36.4	–
CuO	–	17.7	65.3	11.3
Co ₃ O ₄	11.7	50.3	26.5	4.3
NiO	3.7	46.6	40.2	6.3
La ₂ O ₃	1.2	79.9	16.6	–

Figure I-30 : Résultats de conversion du cyclohexanol sur divers oxydes de métaux de transition (plus MgO et ZnO, déjà mentionnés ci-dessus), obtenus par Bezouhanova et coll.¹⁶¹

I-4-4- Bilan

De nombreux travaux ont donc été publiés sur la réaction de déshydratation des alcools sur alumine. Les caractéristiques générales font globalement consensus, en particulier :

- l'étape cinétiquement déterminante de la formation d'alcène est considérée comme étant de type E2 ;
- l'étape cinétiquement déterminante de la formation d'alcène est considérée comme étant de type S_N2;
- la formation du propène est favorisée par une élévation de la température de réaction, ou un abaissement de la pression partielle de l'alcool.

En revanche la nature exacte du site actif et des espèces réactives est encore objet de débats. Par ailleurs, très peu de travaux font état de l'influence de l'état d'hydratation de l'alumine sur la réactivité.

On peut résumer la réactivité des aluminés dopés en considérant que :

- L'ajout de cations en surface désactive les sites les plus actifs pour la déshydratation des alcools ;
- Plus l'acidité du matériau est forte, plus l'activité déshydratante est élevée ;
- Une forte acidité ou une acidité de type Brønsted tend à favoriser un mécanisme limite de type E1, tandis qu'une acidité de Lewis modérée, associée à un certain caractère basique, induit une réaction selon un mécanisme de type E2.

La relation entre basicité et déshydrogénation des alcools est contestable. Lauron-Pernot et coll.¹⁴² ont pu montrer l'absence de relation entre des tests de conversion de l'isopropanol et de conversion du méthylbutynol (MBOH) – ce dernier test caractérisant sans ambiguïté le caractère acide ou basique d'un matériau – tandis que certains matériaux supposés basiques présentent une activité déshydrogénante négligeable. La difficulté de proposer un mécanisme à la fois chimiquement cohérent et tenant compte des propriétés basiques du matériau est également révélatrice. Les propriétés d'oxydo-réduction du matériau jouent certainement un rôle important, comme cela a déjà été soulevé par certains auteurs. Néanmoins, l'observation de ce type de réactivité sur des matériaux ne présentant pas de propriétés redox (MgO, hydroxyapatites) demande à être éclaircie à l'échelle moléculaire.

Les principaux résultats décrits dans cette partie sont résumés dans le Tableau I-3

Tableau I-3 : Principaux résultats expérimentaux concernant la conversion des alcools sur solides acido-basiques, en particulier sur l'alumine γ .

Réf.	Auteur	Matériau	Alcool	Conclusions
102,104, 105,108,109	Knözinger	γ -Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Ethanol <i>tert</i>-Butanol 	<ul style="list-style-type: none"> Loi de vitesse identique pour DIM et DEM DIM : Espèce réactive physisorbée, E_a ≈ 120 kJ.mol⁻¹ DEM : 1 alcoolate + 1 alcool physisorbé, E_a ≈ 108 kJ.mol⁻¹
116	Gervasini	γ -Al ₂ O ₃ et aluminés dopés diverses	<ul style="list-style-type: none"> Isopropanol 	<ul style="list-style-type: none"> DIM : E_a ≈ 120 kJ.mol⁻¹, $\Delta_r S^\ddagger = -56 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ DEM : E_a ≈ 120 kJ.mol⁻¹, $\Delta_r S^\ddagger = -148 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ Pas de déshydrogénation observée
92	DeCanio	γ -Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Ethanol 	<ul style="list-style-type: none"> DIM : Pas d'alcool physisorbé impliqué
90,91,11 9	Moravek	γ -Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Isopropanol Ethanol 	<ul style="list-style-type: none"> Déplacement d'eau par l'alcool DIM : Espèce réactive alcoolate
115	Roy	γ -Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Alcools C₂-C₄ 	<ul style="list-style-type: none"> DIM : mécanisme E2 E_a (alcools I) > E_a (alcools II) > E_a (alcools III)
123	Kwak	γ -Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Ethanol 	<ul style="list-style-type: none"> DIM : surface (100) déshydratée active, sites acides de Lewis : Al_v
120	Golay	γ -Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Ethanol 	<ul style="list-style-type: none"> DIM : Trois espèces alcoxyde, dont une (bidentate) est réactive
89	Matyshak	γ -Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Méthanol 	<ul style="list-style-type: none"> DEM : <i>idem</i> Golay Déshydrogénation observée sous atmosphère O₂ (1-3 % dans N₂)
126	Jain	Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Isopropanol 	<ul style="list-style-type: none"> DEM : les 2 alcools impliqués adsorbés sur des sites distincts
127	Shi	γ -Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Méthanol Butan-2-ol (R ou S) 	<ul style="list-style-type: none"> DEM : mécanisme S_N2, type Eley-Rideal
128	Berteau	γ -Al ₂ O ₃ aluminés dopés	<ul style="list-style-type: none"> Isopropanol 	<ul style="list-style-type: none"> L'activité déshydratante augmente avec l'acidité des matériaux
118	Wang	Al ₂ O ₃ sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> Isopropanol 	<ul style="list-style-type: none"> Rendement de déshydrogénation non nul Sélectivité pour l'acétone « proportionnelle » à la concentration en sites basiques
133	Srinivasan	Na-Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> Isopropanol 	<ul style="list-style-type: none"> Na abaisse l'activité de l'alumine Très peu de déshydrogénation observée
152	Berteau	Silice-alumine	<ul style="list-style-type: none"> Isopropanol 	<ul style="list-style-type: none"> Maximum d'activité déshydratante pour Si/Al ≈ 1,3 Acidité de Brønsted → mécanisme E1 Sélectivité pour l'éther accrue avec l'alumine qui a un caractère basique plus marqué
142	Lahousse	Al ₂ O ₃ , Mg _x Al _y O _z , Zn _x Al _y O _z	<ul style="list-style-type: none"> Isopropanol 	<ul style="list-style-type: none"> Activité déshydrogénante sans relation avec la basicité mesurée par conversion du méthylbutynol Zn_xAl_yO_z a une activité marquée de déshydrogénation (à 220°C)
135,137, 143,162	DiCosimo	MgO	<ul style="list-style-type: none"> Ethanol 	<ul style="list-style-type: none"> Déshydrogénation : Mécanisme « proton »
18	Tsuchida	Hydroxyapatite	<ul style="list-style-type: none"> Ethanol 	<ul style="list-style-type: none"> Déshydrogénation : Mécanisme « hydrure »

I-5- Etudes par modélisation moléculaire de la réactivité des alcools sur alumine gamma

Seuls quelques travaux récents de modélisation moléculaire de l'adsorption et de la réactivité des alcools sur alumine gamma sont recensés dans la littérature.^{57,58,115,117,163–166} Certains accompagnent des résultats expérimentaux. Les méthodes de calcul y sont plutôt hétérogènes. On retrouve des calculs utilisant des clusters pour modéliser la surface et des calculs sur systèmes périodiques – qui n'utilisent pas nécessairement les mêmes environnements locaux pour les sites de surface.

I-5-1- Calculs sur clusters

Parmi les premiers calculs (1999), ceux de DeVito et coll.¹⁶⁴ sont consacrés à l'adsorption de méthanol sur un cluster $[Al_3O_9H_{10}]^+$ présentant deux types d'atomes d'aluminium rencontrés sur la surface (110) de l'alumine γ ⁵⁹ : Al_{III} et Al_V pontés par un atome d'oxygène. Les liaisons pendantes sont saturées par des atomes d'hydrogène. La charge du complexe a été sélectionnée en supposant que l'adsorption est dissociative et conforme au mécanisme proposé par Moravek,¹¹⁹ soit une espèce bidentate pontant entre les atomes d'aluminium Al_{III} et Al_V (Figure I-31).

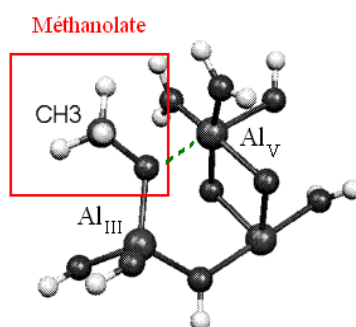


Figure I-31 : Méthanolate adsorbé sur le cluster employé par DeVito et coll.¹⁶⁴

Des calculs d'optimisation de géométrie et de fréquences vibrationnelles *ab initio* par les méthodes Hartree-Fock (H.-F., voir section A3-1-b- p. 287) et Théorie de la Fonctionnelle de

la Densité (DFT, voir section A3-1-c- p. 290) ont ensuite été réalisés, et les fréquences comparées à des résultats expérimentaux.¹⁶⁷ Les auteurs concluent, au vu du bon accord entre les fréquences calculées et mesurées, à la validité de ce mode d'adsorption sur les surfaces (110). Il est intéressant de noter qu'ils observent une légère diminution de la longueur de la liaison C-O lors de l'adsorption (par rapport à longueur dans la molécule en phase gaz), en même temps qu'un déplacement hypsochrome de la fréquence de vibration d'élongation (de 1031 cm⁻¹ à 1078 cm⁻¹ avec la fonctionnelle B3LYP par exemple). Cependant, les auteurs n'ont pas étudié la possibilité d'une adsorption moléculaire sur la surface, ce qui ne permet pas d'effectuer une comparaison ; d'autre part, il a été montré par la suite qu'un tel cluster ne présente pas une diversité suffisante de sites pour rendre compte de la variété des sites de surface.

Un autre type de calculs sur cluster est proposé par Claybourne et coll.¹¹⁷, qui cherchaient à discriminer différents modes d'adsorption du méthanol sur un composé type alumine. Ils ont pour cela utilisé un cluster très succinct, de formule Al₂O₄H₂ contenant 2 atomes d'aluminium en géométrie trigonale pontés par deux atomes d'oxygène, et envisagé trois modes d'adsorption pour le méthanol qui sont, par ordre d'énergie d'adsorption de plus en plus négative (méthode H.-F. semi-empirique) : formation d'une liaison hydrogène entre l'hydroxyle du méthanol et un oxygène du cluster, adsorption moléculaire sur un aluminium acide de Lewis, et adsorption dissociative (monodentate) sur une paire aluminium-oxygène. Néanmoins ces résultats sont difficiles à utiliser, en considérant la taille très réduite du cluster ainsi que la géométrie particulière des atomes d'aluminium et la méthode de calcul peu élaborée employée.

Cai et Sohlberg⁵⁷ ont employé un cluster bien plus imposant, de formule Al₄₈O₇₂, figurant une portion de surface (110) de l'alumine γ . Il est à noter que la surface, formée par clivage d'une structure d'alumine γ de type spinelle défective, contrairement au modèle de Digne et al., n'est pas relaxée. Des molécules de méthanol, éthanol, isopropanol et propan-1-ol ont été adsorbées sur la surface. Les énergies d'adsorption calculées (méthode semi-empirique PM3) sont inférieures à -300 kJ/mol, et la liaison O-H de l'alcool est rompue au cours de l'optimisation (ce qui indique que ce processus est très faiblement activé, et donc très favorable). Cependant, l'obtention d'énergies d'adsorption anormalement élevées en valeur absolue (*cf.* ⁸⁸ pour les valeurs expérimentales) sont certainement à relier au fait que la surface, non relaxée, est artificiellement très réactive. Les résultats seraient vraisemblablement plus nuancés sur une surface relaxée. On peut discuter également le

modèle spinelle qui sert de base à cette surface, et l'état non hydraté de la surface (110), ce qui est peu envisageable dans les conditions usuelles de réaction.

Plus récemment, Roy et coll.¹¹⁵ se sont intéressés à la réactivité des alcools C_2 à C_4 sur alumine γ . En complément d'expériences décrites plus haut, ils ont modélisé par D.F.T. (fonctionnelle B3LYP) l'adsorption et la déshydratation de ces alcools en utilisant un cluster de formule Al_8O_{12} représenté en Figure I-32, présentant un unique site Al_{III} de surface. L'hydratation de la surface n'est pas considérée.

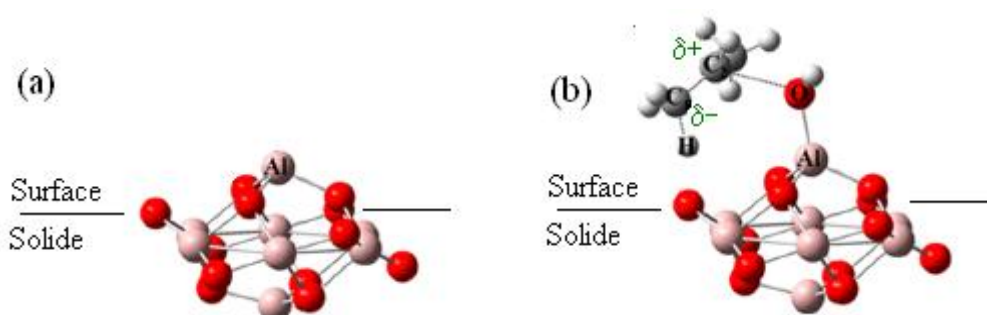


Figure I-32 : (a) Cluster employé par Roy et al.¹¹⁵ Les atomes d'aluminium sont figurés en rose, les atomes d'oxygène en rouge. Les alcools sont adsorbés sur la partie supérieure (noir : carbone, blanc : hydrogène) (Al_{III}). (b) Etat de transition pour la déshydratation de l'éthanol, avec un centre basique de type μ_2-O . La nature des charges partielles sur les atomes de carbone déterminées par les auteurs est indiquée en vert.

L'adsorption des alcools ainsi que les états de transition pour la déshydratation en alcènes ont été modélisés. Parmi les différents chemins réactionnels envisagés, le plus favorable consiste en une adsorption moléculaire de l'alcool par l'oxygène sur le site acide de Lewis Al_{III} , suivie d'une déshydratation concertée de type E2 par abstraction de l'hydrogène β par un oxygène du support (basique), laissant deux groupements hydroxyles qui se recombinent pour mener à une molécule d'eau. Les énergies d'adsorption obtenues ainsi par ces auteurs sont de -200 kJ.mol^{-1} , indépendamment du type d'alcool. Les énergies d'activation dépendent à la fois du type d'alcool (primaire, secondaire ou tertiaire) et de la coordinence de l'atome d'oxygène basique. Elles sont situées dans la gamme de 100 à 140 kJ.mol^{-1} , ce qui est cohérent avec les données expérimentales obtenues par les auteurs ou relevées dans la littérature. Les auteurs mentionnent également les faits suivants :

- L'énergie d'activation est moindre (d'environ 10 à 20 kJ.mol^{-1}) si l'oxygène de surface (basique) impliqué est coordonné à deux atomes d'aluminium (μ_2-O) plutôt qu'à trois (μ_3-O), ce que les auteurs attribuent à une plus grande charge partielle négative

sur ces atomes, et donc à une plus grande basicité. Notons que l'on peut également envisager un effet stérique : les μ_2 -O sont plus éloignés de l'aluminium central que les μ_3 -O, l'état de transition est potentiellement plus contraint avec ces derniers comme centre basique ;

- L'énergie d'activation croît dans l'ordre suivant : alcool (III) (tert-butanol : 110 kJ/mol) < alcool (II) < alcool (I) (140 kJ.mol⁻¹). Les auteurs effectuent une corrélation linéaire entre l'énergie d'activation de la déshydratation et l'affinité protonique de l'alcène – calculée dans ces mêmes travaux. Ils en concluent à un caractère de type carbocation partiel de l'état de transition pour la déshydratation.

Enfin, l'article rapporte également des résultats de calculs similaires sur une alumine riche en sodium. Le même cluster est additionné de trois ions Na⁺ disposés dans le plan de la surface, et une hausse d'environ 10 kJ/mol de l'énergie d'activation a été observée dans le cas de l'éthanol. Les auteurs s'attendent donc à une baisse de la vitesse de la réaction de déshydratation avec une alumine sodée. Ces derniers travaux appellent quelques commentaires. Ils proposent un mécanisme plausible et mettent en évidence l'importance du caractère basique de la paire acide-base. Cependant, comme pour les autres travaux réalisés en employant un cluster, la diversité des sites n'est pas correctement décrite : en particulier, le site Al_{III} invoqué ici, s'il est effectivement l'un des sites les plus réactifs présents à la surface de l'alumine, est également très réactif vis-à-vis de l'eau. Son existence en tant qu'acide de Lewis dans les conditions usuelles des réactions catalytiques est donc discutable. Le degré d'hydratation n'est d'ailleurs nullement évoqué ici. Enfin, les résultats concernant l'addition de sodium à l'alumine peuvent être contestés en l'état, la méthode d'obtention du modèle de surface ne prenant pas en compte un éventuel échange proton-sodium, comme on peut l'envisager expérimentalement, mais simplement un ajout de charges positives au modèle.

Kostesky et coll.¹²⁴ ont également étudié sur des clusters représentant les surfaces de l'alumine gamma et de TiO₂ la formation d'éthylène à partir d'éthanol, et comparé les énergies obtenues à des expériences de TPD de l'éthanol. Leurs conclusions s'approchent de celles de Roy et al.¹¹⁵ en termes de mécanisme. Ils ne mettent en revanche pas en jeu d'atome d'aluminium tricoordiné.

I-5-2- Calculs périodiques

D'autres auteurs ont réalisé des calculs en employant des modèles de surface plus étendus, à savoir des systèmes périodiques, pour décrire la réactivité des alcools sur alumine γ .

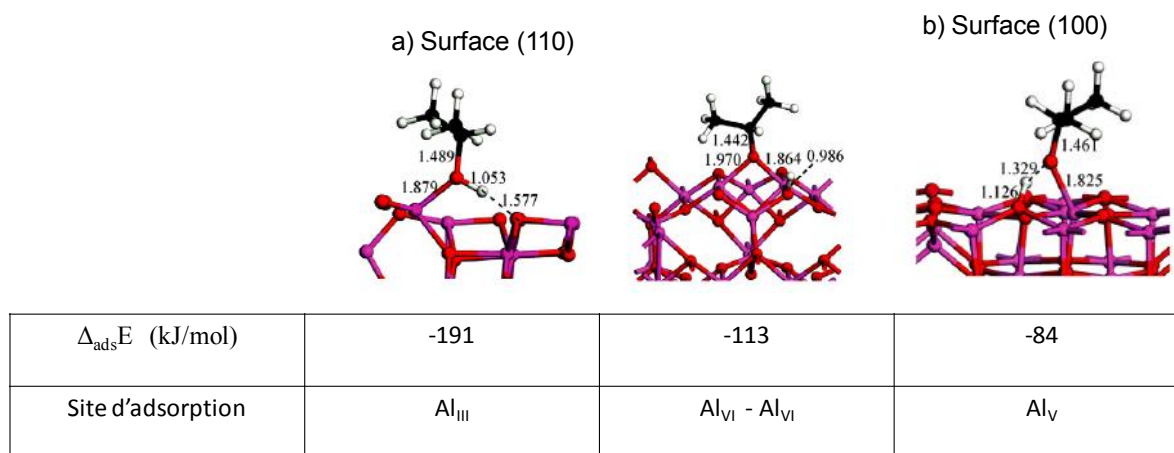


Figure I-33 : Exemples de modèles d'adsorption de l'isopropanol sur alumine γ déshydratée (a) Surface (110) (b) Surface (100). D'après Feng et coll.¹⁶⁵ Rose : aluminium, rouge : oxygène, noir : carbone, blanc : hydrogène.

Feng et coll.¹⁶⁵ ont modélisé l'adsorption de l'isopropanol sur des surfaces d'alumine γ , en utilisant les modèles d'alumine développés par Digne et coll.^{41,59} Différents états d'hydratation ont été envisagés sur les surfaces (100) et (110) : complètement déshydraté ou comportant environ 9 OH.nm^{-2} , ce dernier cas correspondant à l'état le plus stable de l'alumine sous une pression partielle d'eau de 1 bar et à 500 K. Les auteurs ont envisagé différents modes d'adsorption en différents sites. Il en ressort que l'alcool s'adsorbe de manière la plus exothermique par son groupement hydroxyle sur les sites acides de Lewis de surface, et de manière monodentate. Le site le plus favorable est le site Al_{III} de la surface (110) déshydratée, largement plus favorable devant tous les autres (-191 kJ.mol^{-1}). Les énergies d'adsorption, ce site exclu, sont de l'ordre de -120 kJ.mol^{-1} environ pour la surface (110) contre -80 kJ.mol^{-1} pour la surface (100), l'adsorption sur cette dernière semblant donc moins favorable (Figure I-33). Les longueurs des liaisons $\text{O}_{\text{alcool}}-\text{Al}_{\text{surface}}$ sont de l'ordre de 2 \AA , sans qu'une corrélation claire avec l'énergie d'adsorption puisse être dégagée. Ces énergies sont par ailleurs comprises dans une gamme compatible avec ce qu'ont mesuré par calorimétrie Lavalley et coll.⁸⁸ L'hydratation des surfaces ne modifie pas drastiquement ces énergies d'adsorption (légère baisse), l'effet principal consistant en la

suppression du site Al_{III} , sur lequel une molécule d'eau est adsorbée, qui n'est plus disponible pour l'adsorption de l'alcool – soit une baisse du nombre de sites. Le caractère dissocié ou non est délicat à interpréter, aucune tendance claire ne se dégageant de ces calculs. En tout état de cause, l'interaction par liaison hydrogène avec un site basique de surface ou un hydroxyle est clairement marquée. De manière intéressante, les auteurs indiquent que l'énergie d'adsorption des alcools sur un site donné est inférieure à celle d'une molécule d'eau sur le même site. Ce dernier fait remet en question la plausibilité d'un déplacement de l'eau par l'alcool lors de l'adsorption, comme proposé par Moravek.^{90,91,119} On peut néanmoins remarquer que, dans les modèles d'adsorption présentés par les auteurs, aucune interaction n'existe entre la partie carbonée de l'alcool et la surface. Or on peut s'attendre, dans la mesure où la déshydratation met en jeu l'abstraction d'un atome d'hydrogène β de l'alcool, à ce que des forces de polarisation se développent dès le stade de l'adsorption. Kwak et coll.¹⁶⁶ (*cf.* ci-dessous) ont montré l'importance de considérer ces interactions dans le cadre de l'étude de l'adsorption d'alcools sur alumine. Le fait que ces forces de dispersion n'aient pas été intégrées dans l'étude de Feng et al.¹⁶⁵ (fonctionnelle PW91) pourrait expliquer l'absence d'interaction entre le radical de l'alcool et la surface, et mener à une sous-estimation de l'énergie d'interaction alcool-surface.

Par la suite, Dabbagh et coll.⁵⁸ se sont intéressés à l'adsorption de l'octan-2-ol et du 1,2-diphénylpropan-2-ol. Le modèle de surface qu'ils emploient est issu du clivage d'un modèle de cristal d'alumine de type spinelle défective. Les deux surfaces (100) et (110) ont été examinées, sans prise en compte de l'état d'hydratation. Les énergies d'adsorption obtenues ainsi sont comprises entre -100 et -150 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sur la surface (100), ce qui est là encore compatible avec les données expérimentales relevées dans la littérature,⁸⁸ et sont d'environ -240 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sur la surface (110), *i.e.* sur les sites Al_{III} , qui apparaissent là encore comme très favorables, conformément à ce que Feng et coll. ont obtenu.¹⁶⁵ Il est très surprenant de noter que les auteurs, ayant trouvé une différence d'énergie d'adsorption d'environ 3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre les énantiomères R et S, concluent à des propriétés asymétriques de la surface. On peut objecter d'une part que cette différence est non significative dans un système présentant une telle complexité, d'autre part que la surface de l'alumine n'a aucune raison d'être asymétrique, la synthèse ne permettant pas de parvenir à un tel résultat. Les auteurs déclarent d'ailleurs n'avoir observé ni dans la littérature ni eux-mêmes de telles propriétés d'asymétrie. Il est plus raisonnable de considérer ce résultat comme un artefact dû à ce modèle particulier

de surface, ou encore au fait que de légères modifications conformationnelles – délicates à étudier de manière exhaustive en DFT – expliquent ce résultat.

Dans un autre article, ces mêmes auteurs s'intéressent à la réactivité du butan-2-ol sur ces mêmes modèles de surface.¹⁶³ Seule la surface (100) totalement déshydratée est étudiée ici. Une étude sur la surface (110) semble prévue par les auteurs, mais n'a pas été publiée à ce jour. Les calculs d'états de transition sont effectués par les méthodes LST et QST (pour Linear – et Quadratic Synchronous State). L'adsorption est considérée comme moléculaire dans la plupart des cas. Notons que là encore, les auteurs trouvent une différence d'énergie d'adsorption entre les 2 énantiomères R et S d'environ 3 kJ.mol⁻¹, qu'ils commentent de la même manière que dans l'article précédent. Le mécanisme le plus favorable pour la déshydratation consiste en un mécanisme de type E2 (représenté en Figure I-34-(a), similaire à celui qu'ont obtenu Roy et al. par la suite¹¹⁵) dans lequel l'hydrogène β est extrait par un oxygène du support. Cependant, les énergies d'activation obtenues sont de l'ordre de 300 kJ.mol⁻¹, ce qui est sans commune mesure avec les énergies d'activation obtenues généralement de manière expérimentale¹¹⁶ (environ 120-140 kJ.mol⁻¹). Il est possible de conjecturer que l'atome d'oxygène basique employé pour ces modèles de réaction n'est pas suffisamment basique pour extraire l'hydrogène en β de l'alcool ainsi adsorbé. On peut également proposer que l'absence des forces de dispersion, là encore, rende plus difficile l'abstraction d'un atome d'hydrogène.

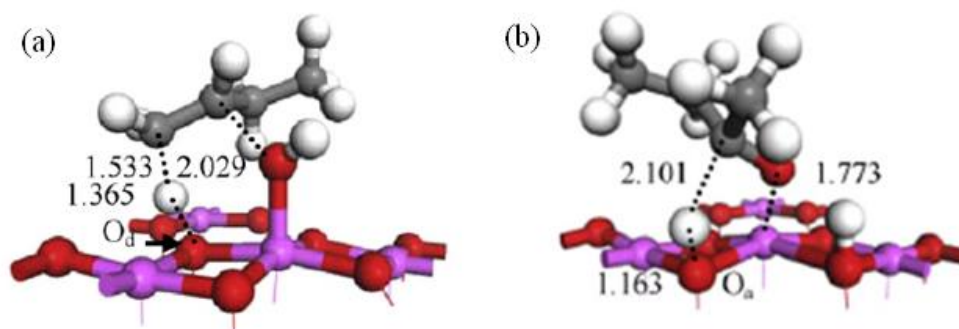


Figure I-34 : États de transition (a) pour la déshydratation du butan-2-ol sur alumine γ (b) pour la déshydrogénation du butan-2-ol, calculés par Dabbagh et coll.¹⁶³

Les auteurs proposent également un modèle d'état de transition pour la déshydrogénation de l'alcool vers la butanone. Cet état de transition, représenté en Figure I-34-(b), dont l'état initial est un alcool adsorbé de manière dissociative, fait apparaître l'abstraction de l'atome d'hydrogène en α par un oxygène basique du support. Les auteurs ont par ailleurs calculé une déstabilisation de la surface par la dissociation de l'alcool sur cette position, et proposent que

cette déstabilisation confère à la surface le potentiel pour extraire l'hydrogène α , avec une énergie d'activation de 250 kJ.mol^{-1} . On peut néanmoins s'interroger sur la validité de l'abstraction par un centre basique d'un atome d'hydrogène qui, dans une telle réaction de déshydrogénation, est supposé avoir un caractère d'hydrure. Ce mécanisme est néanmoins souvent proposé dans la littérature scientifique concernant la déshydrogénation sur des solides basiques (*cf.* I-4-2-).

Plus récemment encore, Kwak et coll.¹⁶⁶ se sont eux aussi intéressés à la réactivité du butan-2-ol sur alumine γ , et en particulier à la régio- et stéréo- sélectivité de la déshydratation. Le type de modèle de surface n'est pas explicité, même s'il est vraisemblable que le modèle de surface (100) de Digne et al.⁵⁹ soit utilisé dans ces travaux. Un autre article des mêmes auteurs, purement expérimental,¹²³ les avaient conduits auparavant à conclure que la déshydratation des alcools avait lieu exclusivement sur la surface (100) totalement déshydratée, les sites actifs étant les atomes d'aluminium pentacoordinés acides de Lewis. Dans les Informations Supplémentaires, les auteurs présentent un mécanisme qu'ils ont établi, (Figure I-35). Il met en jeu l'adsorption de l'alcool de manière moléculaire (-118 kJ.mol^{-1}), suivie de la rupture de la liaison $\text{O}_{\text{alcool}}\text{-H}$ par un atome d'oxygène de surface pour former un alcoxyde de surface – la dissociation apparaît comme un processus activé et endothermique. Puis l'extraction de l'atome d'hydrogène β pour mener à l'alcène se fait de manière concertée, mais sans faire intervenir d'oxygène basique du support : c'est l'atome d'oxygène de l'alcool qui joue ce rôle. L'énergie d'activation ainsi calculée est de 108 kJ.mol^{-1} . La suite se compose de la recombinaison des fragments OH et H pour former une molécule d'eau et de la désorption de celle-ci. Ce mécanisme est dénommé E1 par les auteurs, alors qu'il ne correspond pas à cette définition en chimie organique homogène (dans laquelle l'étape cinétiquement déterminante est la rupture de la liaison $\text{C-O}_{\text{alcool}}$).

Ce mécanisme semble surprenant, d'abord parce qu'il met en jeu un état de transition à quatre centres, donc très contraint, et entropiquement peu favorable. Ainsi décrit, un tel mécanisme pourrait avoir lieu en solution, avec une activation de l'alcool par un acide de Lewis quelconque, ce qui n'est pas le cas dans les conditions usuelles. Enfin, Roy et coll.¹¹⁵ ont essayé de reproduire ce mécanisme dans leurs travaux sur cluster, et ont quant à eux déterminé une énergie d'activation très importante pour cette étape (290 kJ.mol^{-1} contre 140 kJ.mol^{-1} pour le mécanisme E2). Il est donc troublant de constater que Kwak et al. ont obtenu une énergie d'activation compatible avec les données expérimentales usuellement relevées (130 kJ.mol^{-1}).

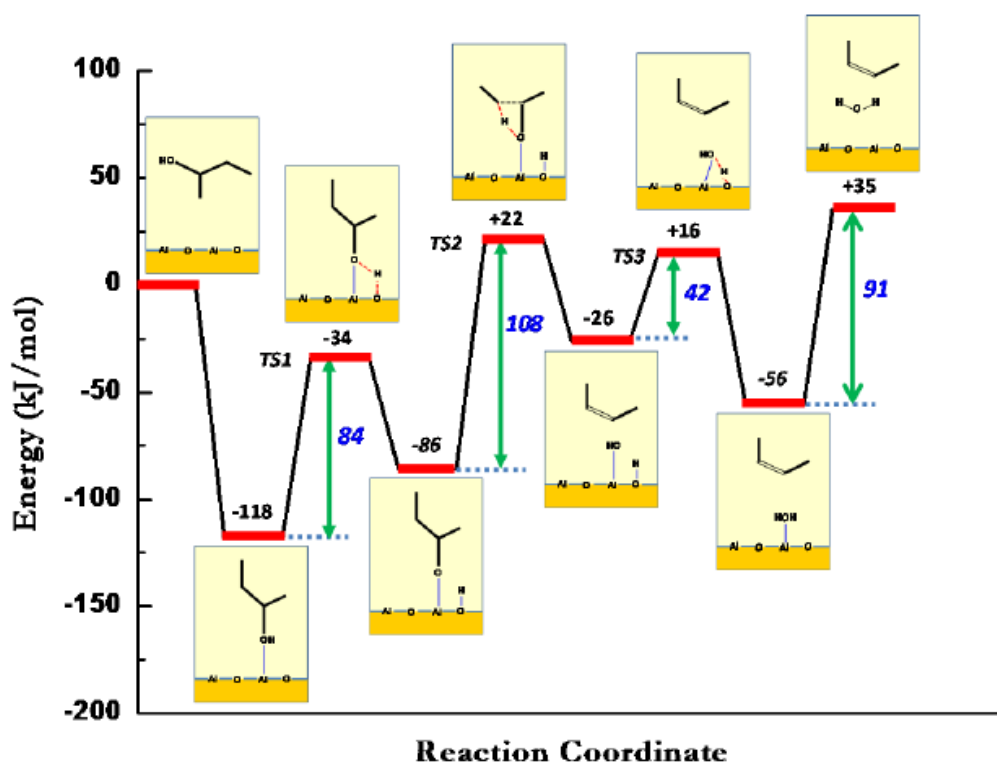


Figure I-35 : Mécanisme proposé et utilisé par Kwak et al.¹⁶⁶ pour la déshydratation du butan-2-ol sur alumine gamma.

Par ailleurs, les auteurs mettent en avant l'importance de prendre en compte des forces de dispersion pour l'étude des interactions stériques entre la surface et le groupement carboné de l'alcool. Ces résultats, ainsi que le mécanisme décrit ci-dessus, leur permettent de justifier de la stéréosélectivité en faveur du composé *cis* généralement observée lors de la déshydratation d'alcools secondaires sur alumine γ .

Christiansen en coll.¹⁶⁸ ont publié en 2013 un article étudiant la déshydratation de l'éthanol sur la surface (100) de l'alumine gamma. Ils étudient différents mécanismes de formation de l'éthène et déterminent que le mécanisme le plus probable est un mécanisme de type E2 (rupture concertée des liaisons C-O et C-H de l'alcool), avec une énergie de barrière d'environ 160 kJ.mol⁻¹. Des mécanismes de formation de l'éther et l'acétone sont également proposés, avec des énergies de barrière de l'ordre de 115 kJ.mol⁻¹ et 200 kJ.mol⁻¹, respectivement. L'effet de la coadsorption d'une molécule d'eau a également été étudié. Lorsqu'elle intervient dans le mécanisme, l'énergie de barrière n'est pas modifiée. En revanche, lorsqu'elle est « spectatrice », c'est-à-dire adsorbée sur le site adjacent au site actif mais que le mécanisme de déshydratation reste inchangé, l'énergie de barrière est abaissée à 138 kJ.mol⁻¹.

Jenness et coll.¹⁶⁹ ont poursuivi les travaux de Christiansen et coll., et ont observé sur les faces (100) et (110) de l'alumine gamma une corrélation entre énergie d'activation pour la formation de l'éthylène et un descripteur E_s^* tenant compte de l'occupation électronique des niveaux s de l'atome d'aluminium acide de Lewis :

$$E_s^* = \frac{\int_{e_F}^{\infty} \rho_s(e) e \, de}{\int_{e_F}^{\infty} \rho_s(e) \, de} \quad \text{Équation I-5}$$

où $\rho_s(e)$ est la densité d'état projetée sur la bande s de l'atome d'aluminium considéré et e_F l'énergie de Fermi. La corrélation a également été observée de manière qualitative pour la formation de l'éther, des effets stériques importants la rendant moins quantitative selon les auteurs. On retrouve grâce à ce paramètre que l'atome d'aluminium le plus actif pour la déshydratation des alcools est l'aluminium tricoordiné de la surface (110) déshydratée. Là encore, la pertinence de la présence de ce type de coordinence sur l'alumine gamma dans les conditions expérimentales usuelles de déshydratation des alcools se pose.

Enfin, dernièrement, Christiansen et coll.¹⁷⁰ ont utilisé des résultats de modélisation moléculaire de la réactivité de l'éthanol sur l'alumine γ pour alimenter un modèle cinétique, dont ils ont comparé les résultats avec les données expérimentales de DeWilde et coll.¹¹² Le modèle cinétique comporte deux sites (Al acide de Lewis et O base de Lewis) dans une approche de type champ moyen. Les auteurs déclarent reproduire qualitativement les tendances de variation des vitesses de réaction avec les pressions partielles en alcool et en eau introduite. Cependant, l'étude ne considère que des résultats de modélisation moléculaire réalisés sur la surface (111) déshydratée de l'alumine γ . Si la proportion des différentes terminaisons de l'alumine est sujette à discussion, la face (111) est généralement considérée comme minoritaire et très hydrophile. Par ailleurs, seul le comportement du système aux faibles conversions (< 10 %) est examiné. L'influence des réactions secondaires n'est donc pas envisagée.

I-5-3- Bilan

Au commencement du présent travail de doctorat, peu d'études théoriques des interactions entre l'alumine gamma et les alcools avaient été réalisées. Qu'il s'agisse de l'adsorption ou de la réactivité, les résultats publiés avant 2012 sont relativement hétérogènes, de même que les méthodes de calcul, en particulier concernant la description de la surface. On relève les tendances suivantes :

i- Adsorption :

- Peu de consensus se dégage pour spécifier le mode d'adsorption, moléculaire ou non. Il semble que ce point soit très dépendant du site envisagé, certains auteurs observant une déprotonation au cours de l'optimisation, ce qui suggère un phénomène très favorable et très peu activé. D'autres trouvent que ce processus est activé (de l'ordre de 70 – 80 kJ/mol) et endothermique ;
- Les fourchettes d'énergies d'adsorption calculées sont généralement assez larges, ce qui rend des comparaisons avec des énergies mesurées expérimentalement délicates ; en particulier, peu d'études prennent en compte des corrections de forces dispersives pour modéliser les interactions de Van der Waals entre la surface et l'alcool, qui peuvent jouer un rôle important dans le processus d'adsorption et les énergies associées.

ii- Réactivité :

- Les auteurs ayant étudié la réactivité s'accordent globalement sur un mécanisme concerté de type E2 pour la formation de l'alcène. En revanche, la déshydratation compétitive menant à la formation de l'éther n'est quasiment jamais abordée, et elle ne l'est jamais en regard de la formation de l'alcène.
- Aucune étude publiée ne calcule de contribution entropique aux adsorptions ni aux réactions.
- La nature du site actif, et plus généralement de la face active, est très controversée. La plupart des études ne considèrent qu'un type de facette de l'alumine gamma, voire un seul type de site actif dans le cas des calculs sur cluster. En particulier, le site acide de Lewis Al_{III} est souvent invoqué dans la réactivité des alumines. Or son existence dans les conditions usuelles de

réaction, *i.e.* en présence d'une pression partielle d'eau non négligeable (formée par la réaction de déshydratation), est sujette à discussion.

- L'effet de l'hydratation de la surface n'est considéré dans aucune étude de réactivité, celles-ci se ramenant la plupart du temps à la modélisation de surfaces déshydratées.
- Enfin, la déshydrogénation est très peu étudiée sur l'alumine gamma, et de manière peu satisfaisante lorsqu'elle est considérée. Remarquons qu'elle est aussi peu souvent rapportée expérimentalement sur ce solide (*cf.* paragraphe I-4-2-).

Les années 2012-2015 ont vu paraître un certain nombre de travaux de modélisation moléculaire complémentaires sur la réactivité des alcools sur l'alumine γ – principalement de l'éthanol.^{124,168–170} Si ceux-ci ont permis d'apporter un éclairage complémentaire sur les mécanismes envisageables, ils ne permettent pas de résoudre le problème de l'origine de la sélectivité alcène/éther, et le problème de l'hydratation de la surface n'est abordé que dans un article (Jenness et coll.)¹⁶⁹. Enfin, la comparaison avec des résultats expérimentaux n'est que rarement entreprise. Lorsque c'est le cas, la comparaison est faite avec des expériences de TPD d'alcool, qui ne permettent en tout état de cause que d'examiner la formation de l'alcène. L'article récent de Christiansen et coll.¹⁷⁰ qui mêle modélisation moléculaire et cinétique est remarquable à cet égard, puisqu'il utilise des données enregistrées en réacteur ouvert, et qui permettent donc d'observer la formation d'alcène et d'éther simultanément, mais n'étudie que les faibles conversions.

Les principaux résultats des travaux présentés dans cette partie ainsi que les interrogations qu'ils amènent sont regroupés dans le Tableau I-4.

Tableau I-4 : Récapitulatif des études de modélisation menées sur l'adsorption et la réactivité des alcools sur la surface de l'alumine γ .

Ref.	Auteur	Année	Modèle	Conclusions	Interrogations
¹⁶⁴	DeVito	1999	<ul style="list-style-type: none"> Cluster 3 Al 	<ul style="list-style-type: none"> Adsorption bidentate dissociée ν C-O = 1071 cm^{-1} 	<ul style="list-style-type: none"> Site de surface unique Taille du cluster faible
¹¹⁷	Claybourne	2004	<ul style="list-style-type: none"> Cluster 2 Al 	<ul style="list-style-type: none"> Adsorption dissociative monodentate privilégiée 	<ul style="list-style-type: none"> Site de surface unique Taille du cluster faible
⁵⁷	Cai	2003	<ul style="list-style-type: none"> Cluster 2 Al 	<ul style="list-style-type: none"> Adsorption dissociative monodentate $\Delta_{\text{ads}}U^\circ \approx -300 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 	<ul style="list-style-type: none"> Validité du modèle de surface Atomes de surface non relaxés $\Delta_{\text{ads}}U^\circ$ très élevées
¹⁶⁵	Feng	2009	<ul style="list-style-type: none"> Périodique (Digne et al.) (100) et (110) taux d'hydratation varié 	<ul style="list-style-type: none"> Adsorption sur (110) favorisée $\Delta_{\text{ads}}U^\circ \approx -190 \text{ kJ.mol}^{-1}$ L'hydratation abaisse l'énergie d'activation 	<ul style="list-style-type: none"> Pas d'étude systématique de la dissociation de l'alcool Forces de VdW non prises en compte
^{58,163}	Dabbagh	2010	<ul style="list-style-type: none"> Périodique (spinelle) (100) déshydratée 	<ul style="list-style-type: none"> $\Delta_{\text{ads}}U^\circ \approx -240 \text{ kJ.mol}^{-1}$ Mécanisme E2 $E_a \approx 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$ Déshydrogénation envisagée 	<ul style="list-style-type: none"> Hydroxyles de surface non pris en compte Seule (100) étudiée E_a très élevées
¹⁶⁶	Kwak	2011	<ul style="list-style-type: none"> Périodique (Digne et al.) (100) déshydratée 	<ul style="list-style-type: none"> Mécanisme E2 <i>syn</i> intramoléculaire $E_a = 108 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 	<ul style="list-style-type: none"> Validité du mécanisme Seule (100) étudiée
¹¹⁵	Roy	2012	<ul style="list-style-type: none"> Cluster 8 Al 	<ul style="list-style-type: none"> Mécanisme E2 $E_a \approx 100 - 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$ E_a dépend de la classe d'alcool Comparaison avec TPD 	<ul style="list-style-type: none"> Type de site unique (Al_{III}) Hydroxyles de surface non pris en compte
¹⁶⁸	Christiansen	2013	<ul style="list-style-type: none"> Périodique (Digne et al.) (100) déshydratée 	<ul style="list-style-type: none"> Alcène : mécanisme E2 (160 kJ.mol^{-1}) Ether : $E_a = 115 \text{ kJ.mol}^{-1}$ Effet de l'eau coadsorbé étudié 	<ul style="list-style-type: none"> Seule (100) étudiée
¹⁶⁹	Jenness	2014	<ul style="list-style-type: none"> Périodique (Digne et al.) (100) déshydratée (110) hydratée 	<ul style="list-style-type: none"> Mise en évidence d'un descripteur pour l'acidité de Lewis 	<ul style="list-style-type: none"> Pas de corrections dispersives Pas de commentaire sur la compétition alcène/éther Pas de comparaison expérimentale
¹²⁴	Kostestkyy	2014	<ul style="list-style-type: none"> Cluster (2 Al) 	<ul style="list-style-type: none"> Calcul d'E_a, comparaison avec TiO_2 et ZrO_2 Comparaison avec TPD 	<ul style="list-style-type: none"> Un seul type de site examiné
¹⁷⁰	Christiansen	2015	<ul style="list-style-type: none"> Périodique (spinelle) (111) déshydratée 	<ul style="list-style-type: none"> Modélisation multi-échelle Modèle 2 sites/Champ moyen Comparaison avec expériences en réacteur ouvert 	<ul style="list-style-type: none"> Seule surface (111) déshydratée considérée Pas d'effet de l'hydratation Seules faibles conversions étudiées

I-6- Conclusions de l'étude bibliographique et démarche

I-6-1- Conclusions

Le développement de procédés de valorisation de la biomasse lignocellulosique devient un enjeu sociétal majeur, à mesure que les réserves connues en pétrole s'épuisent. Dans ce contexte, la transformation des alcools issus de la biomasse permet l'accès à des molécules plateformes pour l'industrie chimique, aussi bien qu'à des constituants de carburants liquides, nécessaires à la mobilité des biens et des personnes. L'emploi de catalyseurs à base d'oxydes métalliques constitue un outil de choix pour ces réactions, eu égard à leur abondance et à leur faible coût. En particulier, l'alumine gamma est un solide très utilisé.

Après examen de la littérature scientifique, il apparaît que, bien que de nombreuses études aient été dédiées aux réactions des alcools sur les oxydes acido-basiques, et en particulier sur l'alumine γ , un certain nombre de questions se posent encore quant aux processus mis en jeu à l'échelle moléculaire. La compréhension de ces processus permettrait de prédire, puis de contrôler, le comportement catalytique des matériaux à l'échelle macroscopique.

A la lumière de cette étude bibliographique, deux principaux axes de questionnement émergent.

Les facteurs qui gouvernent la sélectivité des matériaux à base d'alumine γ semblent mal connus. Deux types de sélectivité sont envisageables : entre réactions de déshydratation et de déshydrogénation d'une part, entre les deux réactions de déshydratation (intra- et inter-moléculaire) d'autre part. Les deux réactions de déshydratation semblent être des réactions compétitives indissociables dans les conditions catalytiques usuelles (en réacteur ouvert), mais à ce jour aucune étude n'a permis de déterminer clairement si ces deux réactions sont catalysées par le même type de site actif ni ce qui gouverne, pour un alcool donné, la préférence vers l'une ou l'autre de ces voies. A l'échelle moléculaire, ces deux réactions ne sont en revanche que très rarement étudiées simultanément ; dans la majorité des articles, seule la formation de l'alcène est envisagée. La sélectivité déshydratation/déshydrogénation semble quant à elle liée à des matériaux très différents. Une activité déshydrogénante n'est obtenue que pour des modifications profondes de la surface de l'alumine ou l'intervention de phases actives très différentes (hydroxyapatites, MgO, ...). Là encore, les propriétés

nécessaires pour catalyser la réaction de déshydrogénation sont mal connues, en particulier à l'échelle moléculaire.

Pour ce qui concerne les réactions de déshydratation, la nature des sites de surfaces impliqués dans le cas de l'alumine γ est largement débattue. Seule une étude parue en 2014 tient compte de la présence de plusieurs facettes sur les particules d'alumine. En parallèle, l'hydratation de la surface – prévisible pour une réaction produisant de l'eau – est également très rarement abordée sous l'angle moléculaire.

Les réponses à ces questionnements – origine de la sélectivité et nature des sites actifs – sont importantes pour pouvoir concevoir de manière rationnelle des catalyseurs actifs et sélectifs, et nous proposons d'y répondre en examinant le comportement du système sous plusieurs angles et à différentes échelles.

I-6-2- Démarche

La démarche que nous avons mise en œuvre au cours de cette thèse consiste en une étude combinant étude expérimentale et modélisation multi-échelle (Figure I-36).

Le volet expérimental repose essentiellement sur des tests catalytiques en réacteur ouvert, permettant de réaliser une étude cinétique sur des systèmes choisis au préalable, de déterminer les caractéristiques cinétiques de la réaction (énergies d'activation, ordre) ainsi que d'évaluer la sélectivité et son évolution à mesure que l'avancement de la réaction évolue. Des expériences de spectroscopie infrarouge ont également été menées afin d'étudier le phénomène d'adsorption en particulier, et de détecter les espèces présentes en surface pendant la réaction par le biais d'expériences de spectroscopie *operando*. Des expériences de microcalorimétrie ont été prévues afin de déterminer des énergies d'adsorption, et sont en cours de réalisation, mais n'ont pas pu être menées à bien à la date de la rédaction du présent manuscrit. Ce volet expérimental permet donc d'examiner le comportement du système à **l'échelle macroscopique**.

L'étude de l'adsorption et de la réactivité de l'isopropanol sur des modèles de surface de l'alumine γ ont également été entrepris par modélisation moléculaire (DFT) pour décrire le système à **l'échelle moléculaire**. L'étude comprend la détermination des modes préférentiels d'adsorption, ainsi que le calcul de chemins réactionnels et des énergies d'activation associées. L'examen des deux surfaces majoritaires de l'alumine γ (100) et (110) a été

entrepris. Afin de tenir compte de la problématique de l'état d'hydratation de la surface, plusieurs aspects ont été étudiés : différents états d'hydratation des surfaces ont été considérés, et les plus probables dans les conditions expérimentales ont été sélectionnés. De plus, l'adsorption compétitive de l'eau et de l'isopropanol sur la surface a été étudiée en détail. Enfin, les contributions vibrationnelles aux fonctions thermodynamiques (G , H , S) sont évaluées quasi-systématiquement afin de permettre dans la mesure du possible une discussion sur les entropies d'adsorption et d'activation, ce qui se retrouve très rarement dans la littérature sur des systèmes aussi complexes que ceux étudiés ici.

Enfin, afin d'établir un lien cohérent entre les calculs DFT réalisés à conversion et pression partielle en alcool nulles et les expériences réalisées à pression atmosphérique et sur toute la gamme de conversion, la modélisation cinétique a été employée. Celle-ci simule le comportement du système catalytique à **l'échelle du réacteur**. Un modèle cinétique décrivant toutes les étapes du cycle catalytique a été construit et confronté à l'expérience. Celui-ci utilise les grandeurs calculées par DFT comme données d'entrée. La méthode utilisée permet de simuler l'évolution des pressions partielles des réactifs et des produits au cours de l'avancement de la réaction, et de déterminer les étapes-clés gouvernant la sélectivité. Les réactions secondaires en particulier se révèlent capitales pour expliquer les résultats observés à forte conversion en isopropanol.

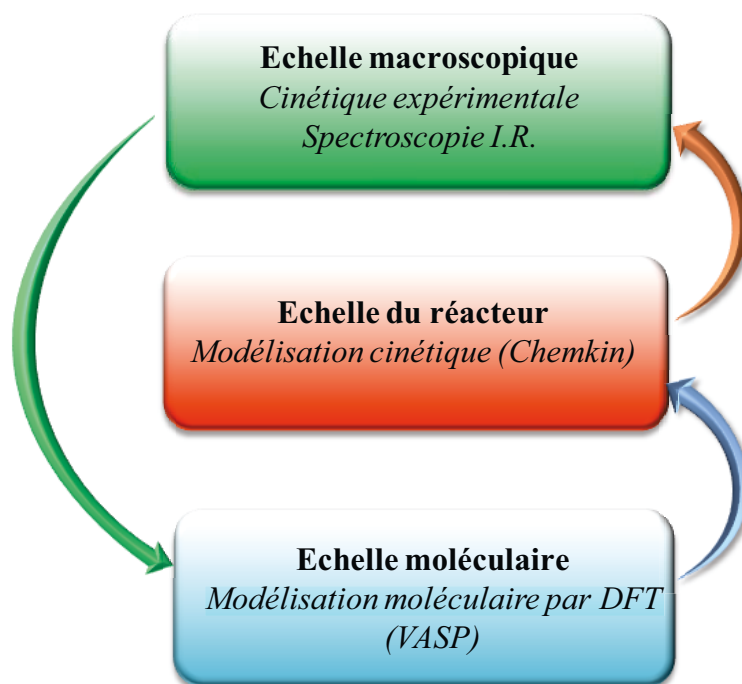


Figure I-36 : Représentation schématique de l'approche mixte expérience-modélisation multi-échelle.

L'étude se limite à l'isopropanol : il a déjà été fait mention de son intérêt industriel, et c'est un alcool utilisé pour caractériser les propriétés acido-basiques des matériaux catalytiques. De plus, d'un point de vue expérimental, il permet de s'affranchir des réactions consécutives aux réactions primaires (isomérisation de double liaisons ou aldolisation) que l'on peut attendre pour d'autres alcools. Dans un premier temps, une étude préliminaire a été menée pour établir, dans les conditions expérimentales à disposition, comment il est possible d'orienter la sélectivité de l'alumine γ vers l'un ou l'autre des produits. Il est montré qu'il est possible d'orienter la sélectivité vers la formation d'acétone (réaction de déshydrogénation) seulement dans des conditions particulières, dans lesquelles le développement de l'approche théorique se révèle délicat à mettre en œuvre dans les délais impartis par la thèse, les modèles de surfaces devant être développés pour réaliser une telle étude. La suite de l'étude est donc orientée vers les réactions de déshydratation, principalement sur l'alumine γ pure et les alumines sodées. Les parties suivantes examinent les phénomènes d'adsorption de l'alcool, puis de réactivité, selon l'approche décrite ci-dessus.

Le dernier chapitre tente alors de donner une vision compréhensive globale de cette réactivité, en tenant compte à la fois des deux réactions compétitives, des deux surfaces majoritaires de l'alumine, et de leur état d'hydratation, ainsi que des réactions secondaires, afin de répondre aux questions soulevées dans l'étude bibliographique : quelle est l'origine de la sélectivité ? quel est la nature du site actif ?

I-7- Références

- (1) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1493–1513.
- (2) Site Internet de Biométhodes - consulté en février 2014 <http://www.biomethodes.com>.
- (3) Guo, F.; Fang, Z.; Xu, C. C.; Smith, R. L. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38*, 672–690.
- (4) Serrano-Ruiz, J. C.; Dumesic, J. A. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 83–99.
- (5) Sun, Y.; Cheng, J. *Bioresour. Technol.* **2002**, *83*, 1–11.
- (6) Fischer, F. *Ind. Engineering Chem.* **1925**, *6*, 574–576.
- (7) Fischer, F.; Tropsch, H. Reichspatentamt - Patentschrift 484337, 1929.
- (8) Fischer, F.; Tropsch, H. Reichspatentamt - Patentschrift 411216, 1923.
- (9) Schulz, H. *Appl. Catal. A* **1999**, *186*, 3–12.
- (10) Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y. Y.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 673–686.
- (11) Huijgen, W. J. J.; Smit, A. T.; de Wild, P. J.; den Uil, H. *Bioresour. Technol.* **2012**, *114*, 389–398.
- (12) Zhou, C.-H.; Xia, X.; Lin, C.-X.; Tong, D.-S.; Beltramini, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5588–5617.
- (13) Chambon, F. Thèse IFPEN, 2010.
- (14) Dürre, P. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1998**, *49*, 639–648.
- (15) Jojima, T.; Inui, M.; Yukawa, H. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *77*, 1219–1224.
- (16) Collas, F.; Kuit, W.; Clément, B.; Marchal, R.; López-Contreras, A. M.; Monot, F. *AMB Express* **2012**, *2*, 45–55.
- (17) Clayden, J.; Greeves, N. *Organic Chemistry*; 2002.
- (18) Tsuchida, T.; Kubo, J.; Yoshioka, T.; Sakuma, S.; Takeguchi, T.; Ueda, W. *J. Catal.* **2008**, *259*, 183–189.
- (19) Scalbert, J.; Thibault-Starzyk, F.; Jacquot, R.; Morvan, D.; Meunier, F. *J. Catal.* **2014**, *311*, 28–32.
- (20) Chieriegato, A.; Velasquez Ochoa, J.; Bandinelli, C.; Fornasari, G.; Cavani, F.; Mella, M. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 377–388.

- (21) C. Meunier, F.; Scalbert, J.; Thibault-Starzyk, F. *Comptes Rendus Chim.* **2015**, *18*, 345–350.
- (22) Sabatier, P.; Senderens, J.-B. *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1902**, *34*, 512.
- (23) Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; VCH, Ed.; Weinheim, 1996.
- (24) Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Wiley-VCH, Ed.; New-York, 1997; p. 1819.
- (25) Ertl, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3524–3535.
- (26) Busca, G. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5366–5410.
- (27) Busca, G. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2217–2249.
- (28) Ai, M. *J. Catal.* **1975**, *326*, 318–326.
- (29) Ai, M. *J. Catal.* **1975**, *333*, 327–333.
- (30) Gervasini, A.; Auroux, A. *J. Catal.* **1991**, *131*, 190–198.
- (31) Laumon-Pernot, H. *Catal. Rev.* **2006**, *48*, 315–361.
- (32) Site Internet World Aluminium - consulté en février 2014 <http://www.world-aluminium.org/>.
- (33) Trueba, M.; Trasatti, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3393–3403.
- (34) Digne, M.; Raybaud, P.; Toulhoat, H. In *Catalysis by Transition Metal Sulphides, From Molecular Theory to Industrial Application*; Paris, 2013.
- (35) Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokidis, X.; Toulhoat, H.; Le Loarer, J.-L.; Jolivet, J. P.; Froidefond, C. In *Handbook of Porous Materials*; Wiley-VCH, Ed.; Weinheim, 2002; p. 1591.
- (36) Clet, G.; Goupil, J. .; Szabo, G.; Cornet, D. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *148*, 253–264.
- (37) Cai, T.; Liu, S.; Qü, J.; Wong, S.; Song, Z.; He, M. *Appl. Catal. A* **1993**, *97*, 113–122.
- (38) Berteau, P.; Kellens, M.-A.; Delmon, B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 1425.
- (39) Montanari, T.; Castoldi, L.; Lietti, L.; Busca, G. *Appl. Catal. A* **2011**, *400*, 61–69.
- (40) Di Cosimo, J. I.; Apesteguía, C. R.; Ginés, M. J. L.; Iglesia, E. *J. Catal.* **2000**, *190*, 261–275.
- (41) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.

- (42) Lippens, B. C. Thesis, Delft, 1961.
- (43) Nortier, P.; Fourre, P.; Lavalley, J. C.; Mohammed Saad, A. B.; Saur, O. *Appl. Catal.* **1990**, *61*, 141–160.
- (44) Krokidis, X.; Raybaud, P.; Gobichon, A.; Rebours, B.; Euzen, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5121–5130.
- (45) Verwey, E. J. *Zeitschrift für Krist.* **1935**, *91*, 65–69.
- (46) Gutiérrez, G.; Johansson, B. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 104202.
- (47) Wolverton, C.; Hass, K. C. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 024102.
- (48) Lee, M.-H.; Cheng, C.-F.; Heine, V.; Klinowski, J. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 673–676.
- (49) Sun, M.; Nelson, A. E.; Adjaye, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2310–2317.
- (50) Nelson, A. E.; Sun, M.; Adjaye, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20724–20726.
- (51) Digne, M.; Raybaud, P.; Sautet, P.; Rebours, B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20719–20720.
- (52) Paglia, G.; Rohl, A. L.; Buckley, C. E.; Gale, J. D. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 224115.
- (53) Smrcok, L.; Langer, V.; Krestan, J. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2006**, *62*, i83–i84.
- (54) Křest'an, J.; Pritula, O.; Smrčok, L.; Šajgalík, P.; Lenčėš, Z.; Wannberg, A.; Monteverde, F. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 2137–2143.
- (55) Ferreira, A. R.; Martins, M. J.; Konstantinova, E.; Capaz, R. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S.; Leitão, A. A. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1105–1111.
- (56) Ionescu, A.; Allouche, A.; Aycard, J.-P.; Rajzmann, M.; Hutschka, F. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9359–9366.
- (57) Cai, S.; Sohlberg, K. *J. Mol. Catal. A* **2003**, *193*, 157–164.
- (58) Dabbagh, H. A.; Taban, K.; Zamani, M. *J. Mol. Catal. A* **2010**, *326*, 55–68.
- (59) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.
- (60) Ealet, B.; Elyakhloufi, M. H.; Gillet, E.; Ricci, M. *Thin Solid Films* **1994**, *250*, 92–100.
- (61) Kefi, M.; Jonnard, P.; Vergand, F.; Bonnelle, C.; Gillet, E. *J. Phys. Condens. Matter* **1993**, *5*, 8629–8642.
- (62) Peri, J. B. *J. Phys. Chem.* **1965**, *809*, 220–230.

- (63) Knözinger, H.; Ratnasamy, P. *Catal. Rev. - Sci. Engineering* **1978**, *17*, 31–70.
- (64) Nakatani, J.; Ozawa, S.; Ogino, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1885.
- (65) Basu, P.; Panayotov, D.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3133–3136.
- (66) Fernandez Sanz, J.; Rabaa, H.; Poveda, F. M.; Marquez, A. M.; Calzado, C. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 359–365.
- (67) Sohlberg, K.; Pennycook, S. J.; Pantelides, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *121*, 10999–11001.
- (68) Raybaud, P.; Costa, D.; Corral Valero, M.; Arrouvel, C.; Digne, M.; Sautet, P.; Toulhoat, H. *J. Phys. - Condens. matter* **2008**, *20*, 064235.
- (69) Joubert, J.; Salameh, A.; Krakoviack, V.; Delbecq, F.; Sautet, P.; Copéret, C.; Basset, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23944–23950.
- (70) Wischert, R.; Laurent, P.; Copéret, C.; Delbecq, F.; Sautet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14430–14449.
- (71) Digne, M.; Raybaud, P.; Sautet, P.; Guillaume, D.; Toulhoat, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2577–2582.
- (72) Digne, M.; Raybaud, P.; Sautet, P.; Guillaume, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11030–11039.
- (73) Chizallet, C.; Raybaud, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 2891–2893.
- (74) Chizallet, C.; Raybaud, P. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 105–108.
- (75) Fang, C. M.; de With, G. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 1553–1558.
- (76) Van der Laag, N. J.; Fang, C. M.; de With, G.; de Wijs, G. A.; Brongersma, H. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 1544–1548.
- (77) Pandey, R.; Gale, J. D.; Sampath, S. K.; Recio, J. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 3337–3341.
- (78) Knözinger, H.; Stübner, B. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1526–1532.
- (79) NIST Chemistry WebBook - consulté en février 2014
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- (80) Dobrowolski, J. C.; Ostrowski, S.; Kołos, R.; Jamróz, M. H. *Vib. Spectrosc.* **2008**, *48*, 82–91.
- (81) Busca, G.; Rossi, P. F.; Lorenzelli, V.; Benaissa, M.; Travert, J.; Lavalley, J. C. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5433.

- (82) Montagne, X.; Lynch, J.; Freund, E.; Lamotte, J.; Lavalley, J. *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* **1987**, 83, 1417–1425.
- (83) Greenler, R. G. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 2094.
- (84) Deo, A. V.; Chuang, T. T.; Dalla Lana, I. G. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 234–239.
- (85) Deo, A. V.; Dalla Lana, I. G. *J. Phys. Chem.* **1967**, 78, 716–723.
- (86) Rossi, P. F.; Busca, G.; Lorenzelli, V.; Waqif, M.; Saw, O.; Lavalley, J.-C. *Langmuir* **1991**, 7, 2677–2681.
- (87) Millar, G. J.; Rochester, C. H.; Waugh, K. C. **1991**, 87, 2795–2804.
- (88) Lavalley, J.-C.; Caillod, J.; Travert, J. *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 2083.
- (89) Matyshak, V. A.; Berezina, L. A.; Sil'chenkova, O. N.; Tret'yakov, V. F.; Lin, G. I.; Rozovskii, A. Y. *Kinet. Catal.* **2009**, 50, 111–121.
- (90) Moravek, V.; Kraus, M. *J. Catal.* **1984**, 87, 452–460.
- (91) Moravek, V.; Kraus, M. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1985**, 50, 1168.
- (92) Decanio, E. *J. Catal.* **1992**, 135, 444–457.
- (93) Rossi, P. F.; Busca, G.; Lorenzelli, V.; Saur, O.; Lavalley, J. *Langmuir* **1987**, 3, 52–58.
- (94) Martinez-Ramirez, Z.; Jimenez-Lam, S. A.; Fierro-Gonzalez, J. C. *J. Mol. Catal. A* **2011**, 344, 47–52.
- (95) Petitjean, H.; Tarasov, K.; Delbecq, F.; Sautet, P.; Krafft, J. M.; Bazin, P.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Che, M.; Lauron-Pernot, H.; Costentin, G. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 3008–3016.
- (96) Petitjean, H. De MgO à CaO : Modélisation expérimentale et théorique des sites basiques de surface - Thèse UPMC, 2009.
- (97) Knözinger, H.; Bühl, H. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1967**, 71, 73–77.
- (98) Knözinger, H.; Bühl, H. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1969**, 63, 199–201.
- (99) Knözinger, H.; Bühl, H.; Kochloefl, K. *J. Catal.* **1972**, 24, 57–68.
- (100) Knözinger, H.; Bühl, H.; Röss, E. *J. Catal.* **1968**, 12, 121–128.
- (101) Dautzenberg, D.; Knözinger, H. *J. Catal.* **1974**, 144, 142–144.
- (102) Kallo, D.; Knözinger, H. *Chemie - Ing. Tech.* **1967**, 39, 676–680.
- (103) Knözinger, H.; Kochloefl, K.; Meye, W. *J. Catal.* **1973**, 28, 69–75.

- (104) Knözinger, H.; Köhne, R. *J. Catal.* **1966**, *5*, 264–270.
- (105) Knözinger, H.; Ress, E. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1967**, *54*, 136–149.
- (106) Knözinger, H.; Ress, E. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1968**, *59*, 49–62.
- (107) Knözinger, H.; Scheglila, A. *J. Catal.* **1970**, *17*, 252–263.
- (108) Knözinger, H.; Scheglila, A. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1969**, *63*, 197–198.
- (109) Knözinger, H.; Stolz, H. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1970**, *74*, 1056–1063.
- (110) Knözinger, H.; Stolz, H. *Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.* **1967**, *223*, 42–47.
- (111) De Mourgues, L.; Peyron, F.; Trambouze, Y.; Prettre, M. *J. Catal.* **1967**, *7*, 117–125.
- (112) DeWilde, J. F.; Chiang, H.; Hickman, D. A.; Ho, C. R.; Bhan, A. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 798–807.
- (113) Shi, B.; Dabbagh, H. A.; Davis, B. H. *Top. Catal.* **2002**, *18*, 259–264.
- (114) Dabbagh, H.; Mohammad Salehi, J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7619–7627.
- (115) Roy, S.; Mpourmpakis, G.; Hong, D.; Vlachos, D. G.; Bhan, A.; Gorte, R. J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1846–1853.
- (116) Gervasini, A.; Fenyvesi, J.; Auroux, A. *Catal. Letters* **1997**, *43*, 219–228.
- (117) Clayborne, P. A.; Nelson, T. C.; DeVore, T. C. *Appl. Catal. A* **2004**, *257*, 225–233.
- (118) Wang, J. A.; Bokhimi, X.; Novaro, O.; Lopez, T.; Tzompantzi, F.; Gomez, R.; Navarrete, J.; Llanos, M. E. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *137*, 239.
- (119) Moravek, V.; Kraus, M.; Malysheva, L. V. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 459.
- (120) Golay, S.; Doepper, R.; Renken, A. *Appl. Catal. A* **1998**, *172*, 97–106.
- (121) Berteau, P.; Ceckiewicz, S.; Delmon, B. *Appl. Catal.* **1987**, *31*, 361–383.
- (122) Narayanan, C. R.; Srinivasan, S.; Datye, A. K.; Gorte, R.; Biaglow, A. *J. Catal.* **1992**, *138*, 659–674.
- (123) Kwak, J. H.; Mei, D.; Peden, C. H. F.; Rousseau, R.; Szanyi, J. *Catal. Letters* **2011**, *141*, 649–655.
- (124) Kostestkyy, P.; Yu, J.; Gorte, R. J.; Mpourmpakis, G. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3861–3869.

- (125) Zotov, R. A.; Molchanov, V. V.; Volodin, A. M.; Bedilo, A. F. *J. Catal.* **2011**, 278, 71–77.
- (126) Jain, J. R.; Pillai, C. N. *J. Catal.* **1967**, 9, 322–330.
- (127) Shi, B.; Davis, B. H. *J. Catal.* **1995**, 157, 359–367.
- (128) Berteau, P.; Delmon, B. *Catal. Today* **1989**, 5, 121–137.
- (129) Doheim, M. M.; El-shobaky, H. G. *Colloids Surfaces A* **2002**, 204, 169–174.
- (130) Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I. *J. Catal.* **2003**, 215, 220–233.
- (131) Pepe, F.; Angeletti, C.; De Rossi, S. *J. Catal.* **1989**, 118, 1–9.
- (132) Strohmeier, B. R.; Hercules, D. M. *J. Catal.* **1984**, 86, 266–279.
- (133) Srinivasan, S.; Narayanan, C. R.; Biaglow, A.; Gorte, R.; Datye, A. K. *Appl. Catal. A* **1995**, 132, 271–287.
- (134) Jiratova, K.; Beranek, L. *Appl. Catal.* **1982**, 2, 125–138.
- (135) Di Cosimo, J. I.; Díez, V. K.; Xu, M.; Iglesia, E.; Apesteguía, C. R. *J. Catal.* **1998**, 178, 499–510.
- (136) Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I. *J. Catal.* **2003**, 215, 220–233.
- (137) Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I. *Catal. Today* **2000**, 63, 53–62.
- (138) Waugh, K. C.; Bowker, M.; Petts, R. W.; Vandervell, H. D.; O'Malley, J. *Appl. Catal.* **1986**, 25, 121–128.
- (139) Zaki, M. I.; Hussein, G. A. M.; El-Ammawy, H. A.; Mansour, S. A. A.; Polz, J.; Knoezinger, H. *J. Mol. Catal.* **1990**, 57, 367–378.
- (140) Szabo, Z. G.; Jover, B.; Ohmacht, R. *J. Catal.* **1975**, 39, 225–233.
- (141) Kibby, C. L.; Hall, W. K. *J. Catal.* **1973**, 29, 144–159.
- (142) Lahousse, C.; Bachelier, J.; Lavalley, J.-C.; Lauron-Pernot, H.; Le Govic, A.-M. *J. Mol. Catal. A* **1994**, 87, 329–332.
- (143) Di Cosimo, J. I.; Apesteguía, C. R.; Ginés, M. J. L.; Iglesia, E. *J. Catal.* **2000**, 190, 261–275.
- (144) Nakano, Y.; Yamaguchi, T.; Tanabe, K. *J. Catal.* **1983**, 80, 307.
- (145) Kazansky, V. B.; Brovko, V. Y.; Kustov, L. M. In *Proceedings 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984*; 1984; pp. III – 3.

- (146) Joubert, J.; Delbecq, F.; Sautet, P.; Le Roux, E.; Taoufik, M.; Thieuleux, C.; Blanc, F.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9157–9169.
- (147) Joubert, J.; Delbecq, F.; Thieuleux, C.; Blanc, F.; Taoufik, M.; Coperet, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.; Sautet, P. *Organometallics* **2007**, *26*, 3329–3335.
- (148) Saad, A. B. M.; Ivanov, V. A.; Lavalley, J. C.; Nortier, P.; Luck, F. *Appl. Catal. A* **1993**, *94*, 71–83.
- (149) Berteau, P.; Delmon, B. *Catal. Today* **1989**, *5*, 121–137.
- (150) Crépeau, G.; Montouillout, V.; Vimont, A.; Mariey, L.; Cseri, T.; Maugé, F. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15172–15185.
- (151) Hensen, E. J. M. ; Poduval, D. G.; Ligthart, D. A.; van Veen, J. A.; Rigutto, M. S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8363–8374.
- (152) Berteau, P.; Delmon, B.; Dallons, J. L.; Vangysel, A. *Appl. Catal.* **1991**, *70*, 307.
- (153) Vinek, H.; Lercher, J. A.; Noller, H. *J. Mol. Catal.* **1985**, *30*, 353–359.
- (154) Makarova, M. A.; Williams, C.; Zamaraev, K. I.; Thomas, J. M. *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2147–2153.
- (155) Jacobs, P. A.; Tielen, M.; Uytterhoeven, J. B. *J. Catal.* **1977**, *50*, 98–108.
- (156) Wang, D. Z.; Wang, J. Y.; Lu, X. D. In *Proceedings of the 10th ICC*; 1992; p. 2737.
- (157) Bryant, D. E.; Kranich, W. L. *J. Catal.* **1967**, *8*, 8–13.
- (158) Bezouhanova, C.; Kalvachev, Y.; Lechert, H. In *Proceedings of the 10th ICC*; 1992; p. 1739.
- (159) Lercher, J. A.; Warecka, G.; Derewinski, H. In *Proceedings of the 9th ICC*; 1988; p. 364.
- (160) Perrin, R.; Scharff, J.-P. *Chimie industrielle*; Dunod, Ed.; Paris, 2001; p. 1089.
- (161) Bezouhanova, C.; Al-Zihari, M. A. *Catal. Letters* **1991**, *11*, 245–248.
- (162) Di Cosimo, J. I.; Acosta, A.; Apesteguía, C. R. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *222*, 87–96.
- (163) Dabbagh, H. A.; Zamani, M.; Davis, B. H. *J. Mol. Catal. A* **2010**, *333*, 54–68.
- (164) DeVito, D. A.; Morgantini, P. *J. Mol. Struct.* **1999**, *469*, 7–14.
- (165) Feng, G.; Huo, C.-F.; Deng, C.-M.; Huang, L.; Li, Y.-W.; Wang, J.; Jiao, H. *J. Mol. Catal. A* **2009**, *304*, 58–64.

-
- (166) Kwak, J. H.; Rousseau, R.; Mei, D.; Peden, C. H. F.; Szanyi, J. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1557–1561.
- (167) Porchet, S.; Su, S.; Doepper, R.; Renken, A. *Chem. Eng. Technol.* **1994**, *17*, 108–111.
- (168) Christiansen, M.; Mpourmpakis, G.; Vlachos, D. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1965–1975.
- (169) Jenness, G. R.; Christiansen, M. A.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G.; Gorte, R. J. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12899–12907.
- (170) Christiansen, M. A.; Mpourmpakis, G.; Vlachos, D. G. *J. Catal.* **2015**, *323*, 121–131.

Chapitre II - Méthodologie

Le présent chapitre rassemble la méthodologie utilisée pour obtenir les résultats décrits dans ce manuscrit. Les méthodes expérimentales de préparation, de caractérisation des matériaux et de l'évaluation de leurs propriétés catalytiques y sont présentées. Les méthodes de calcul (modélisations moléculaire et cinétique) sont également exposées. Des compléments sont rapportés en Annexe (section A3-).

II-1- Approche expérimentale

II-1-1- Préparation de matériaux

a- Alumine gamma de référence

L'alumine gamma employée dans le cadre de cette étude est une alumine gamma Sasol Puralox (TH 100/150), de surface spécifique $145 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ mesurée par physisorption d'azote (méthode B.E.T.), et de volume poreux à l'eau $1,45 \text{ mL.g}^{-1}$ (imprégnation d'eau distillée à humidité naissante). Le diffractogramme d'un échantillon de cette alumine, présenté en Annexe A2-1- correspond aux données référencées pour l'alumine gamma (fiche JCPDS 00-050-0741). L'analyse par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) n'a permis d'identifier comme éléments de surface que l'aluminium et l'oxygène (en plus du carbone de contamination). Aucun métal de transition (Ti, Fe, ...) n'a pu être détecté par cette technique.

b- Modification de surface de l'alumine gamma

Sauf mention contraire, les matériaux présentés dans cette étude sont préparés par imprégnation à humidité naissante de solutions de sels métalliques : 10 grammes de l'alumine gamma décrite ci-dessus sont imprégnés par 14,5 mL (volume poreux total) d'une solution aqueuse de précurseur de concentration adaptée à la teneur en dopant recherchée. Les solides sont séchés pendant 2h à l'étuve à 90°C , puis une petite quantité de chaque échantillon est calcinée sous air dans un four à moufle à 500 ou 650°C pendant 5h. Les précurseurs employés sont les suivants :

- Sodium : soude NaOH (Carlo Erba, 98 %) ou nitrate de sodium NaNO_3 (Fluka, 99 %) ;
- Zinc : nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99 %) ;

c- Aluminate de zinc

Un échantillon d'aluminate de zinc massique a été préparé à IFPEN par décomposition thermique d'un hydroxyde mixte obtenu par coprécipitation de zinc et d'aluminium (solutions aqueuses de nitrate de zinc à $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ et nitrate d'aluminium à $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$). Les deux solutions sont ajoutées à l'aide de pompes imposant les débits d'introduction dans un réacteur à double enveloppe permettant la régulation de la température à 30°C . Le pH est maintenu constant à 6,5 par ajout d'une solution d'ammoniac à 25 % tout au long de la synthèse. Le précipité obtenu est filtré sur Büchner, séché à 150°C une nuit, puis calciné en four à moufle à 650°C pendant 2 heures (rampe 5°C.min^{-1}).

II-1-2- Caractérisation des matériaux

a- Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre permet d'obtenir des informations sur la structure cristallographique des matériaux finement divisés. Elle repose sur la diffraction des rayons X par les plans réticulaires de structures présentant un ordre à longue distance. On peut estimer la distance entre ces plans réticulaires grâce à la loi de Bragg

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(2\theta_{hkl}) = \lambda \quad \text{Équation II-1}$$

où d_{hkl} est la distance réticulaire des plans d'indices de Miller h , k et l , λ la longueur d'onde du rayonnement incident, et θ_{hkl} l'angle de diffraction. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un appareil de type D8 de la société Bruker, en géométrie Bragg-Brentano théta-théta, disposant d'une source de radiation $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0,154056 \text{ nm}$), pour des valeurs de 2θ comprises entre 6 et 88° .

b- Physisorption d'azote

La physisorption d'azote permet de tracer des isothermes d'adsorption de diazote sur un matériau à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K). La nature de l'isotherme renseigne sur le caractère micro- ou mésoporeux du matériau, tandis qu'un traitement mathématique, le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.), permet d'évaluer la surface

spécifique correspondant à une monocouche d'azote. On mesure en pratique le volume d'azote adsorbé v en fonction de la pression partielle d'azote P à l'équilibre dans la cellule. L'équation B.E.T. établit une relation entre ces grandeurs

$$\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m} \quad \text{Équation II-2}$$

où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'azote à la température de travail (soit 1 atm à la température de l'azote liquide), v_m le volume d'une monocouche d'azote – qui permet de calculer la surface spécifique par connaissance de la surface occupée par une molécule d'azote – et c une constante thermodynamique appelée « constante B.E.T. ». Une régression linéaire de type

$$\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]} = f \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Équation II-3}$$

permet d'avoir accès aux paramètres c et v_m , et donc à la surface spécifique. Les isothermes ont été obtenues grâce à un appareil de type BELSORP-max de la société BEL Japan à la température du diazote liquide (77 K).

c- Spectrophotométrie UV-visible

La spectroscopie UV-visible consiste à éclairer un échantillon par un rayonnement monochromatique et à mesurer l'intensité du rayonnement émergent, ce qui, par comparaison avec le faisceau incident, permet d'évaluer l'absorbance du matériau à chaque longueur d'onde. Ceci permet de sonder les niveaux électroniques de l'échantillon, mais aussi ses niveaux vibrationnels dans le proche infrarouge, où l'on observe également les harmoniques des modes de vibrations fondamentaux. Dans le cadre de ce projet, la spectroscopie UV-visible est employée pour détecter l'éventuelle présence d'oxyde de zinc ZnO. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur dont l'énergie de la bande interdite vaut 3,37 eV. Il se caractérise donc par un seuil d'adsorption à 368 nm en spectroscopie UV-visible.

Classiquement, cette technique est employée pour analyser des échantillons en solution : le faisceau émergent est alors simplement le faisceau transmis à travers la solution. Cependant, il s'agit ici d'analyser des poudres, qui diffusent la lumière sans la transmettre. Un dispositif particulier doit donc être utilisé : il s'agit de spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse.

L'ensemble des spectres UV-visible a été enregistré sur un spectrophotomètre Cary 5000 (Varian), entre 250 et 2500 nm, après avoir enregistré une ligne de base sur du Téflon.

d- Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X, reposant sur l'effet photoélectrique, consiste à irradier un échantillon par des rayons X d'énergie suffisante pour arracher des électrons de cœur dudit matériau. Ces électrons sont alors éjectés avec une énergie cinétique reliée à l'énergie du niveau qu'ils occupaient, dite énergie de liaison E_l , par l'équation d'Einstein :

$$h\nu = E_c + E_l \quad \text{Équation II-4}$$

ν étant la fréquence du rayonnement X incident. En mesurant l'énergie cinétique E_c des électrons éjectés, l'énergie de liaison peut être déterminée. Celle-ci est caractéristique de l'élément dont est issu l'électron et de son état d'oxydation, et ce type d'analyse permet une analyse élémentaire de la surface des matériaux.

Les mesures ont été effectuées grâce à une source de rayonnement Mg (1253,6 eV, 300 W), couplée à un détecteur SPECS PHOI BOS BOMCD5. La calibration est faite à partir de l'énergie de liaison du carbone de contamination (285 eV).

II-1-3- Tests catalytiques à pression atmosphérique

a- Procédure expérimentale

La Figure II-1 représente l'ensemble du dispositif expérimental.

Les réactions sont conduites dans un réacteur à lit fixe contenant le catalyseur (entre 4,0 et 200 mg), pastillé (pression 8 tonnes), broyé puis tamisé ($100 \mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$), et prétraité *in situ* à 450 °C pendant 3 heures sous flux de diazote (azote U fourni par Air Liquide, 20 mL.min⁻¹). Pour les expériences de cinétique, le volume du lit catalytique est maintenu égal à 0,1 mL (diamètre 1,0 cm, longueur 0,13 cm) par ajout d'un diluant inerte chimiquement (carbure de silicium SiC, également tamisé : $100 \mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$). L'absence de limitations diffusionnelles a pu être vérifiée dans ces conditions. Pour la réaction de conversion de l'isopropanol, un courant de gaz vecteur (diazote, pression atmosphérique, 40 mL.min⁻¹ par défaut) traverse un saturateur contenant de l'isopropanol thermostaté entre 2,5 et 20 °C, afin d'obtenir une pression partielle de 1,2 et 3,0 kPa d'alcool en amont du réacteur (calculé d'après la relation de Clapeyron et les données relatives à l'isopropanol¹). La réaction de

conversion du diisopropyléther a également été étudiée en remplaçant l'isopropanol dans le saturateur par du diisopropyléther. La température du thermostat est fixée à 1 °C, ce qui permet d'obtenir une pression partielle initiale de 4,5 kPa.

La composition du flux en aval du réacteur est analysée par chromatographie en phase vapeur (Perichrom®, colonne Silocel 15 % TCEPE, $T_{\text{four}} = 60\text{ °C}$, $T_{\text{injecteur}} = 200\text{ °C}$, $P_{\text{injecteur}} = 80\text{ kPa}$). La réaction est opérée à des températures variant entre 150 et 250 °C. Les principaux produits observés sont le propène ($t_R = 0,72\text{ min}$), le diisopropyléther ($t_R = 1,95\text{ min}$) et l'acétone ($t_R = 7,5\text{ min}$). L'isopropanol est observé avec un temps de rétention de 8,99 min.

Tous les résultats de tests catalytiques rapportés dans ce manuscrit sont enregistrés en régime permanent. Sauf mention contraire, le régime permanent est atteint après 30 à 45 minutes après la mise sous conditions de réaction du catalyseur, et en moins de 15 minutes lors des changements de conditions expérimentales (température, débit, ...). Une fois en régime permanent, au moins trois analyses sont enregistrées (13 minutes par analyse) et une moyenne est faite sur les valeurs enregistrées pour le calcul des pressions partielles et des vitesses de réaction en régime permanent.

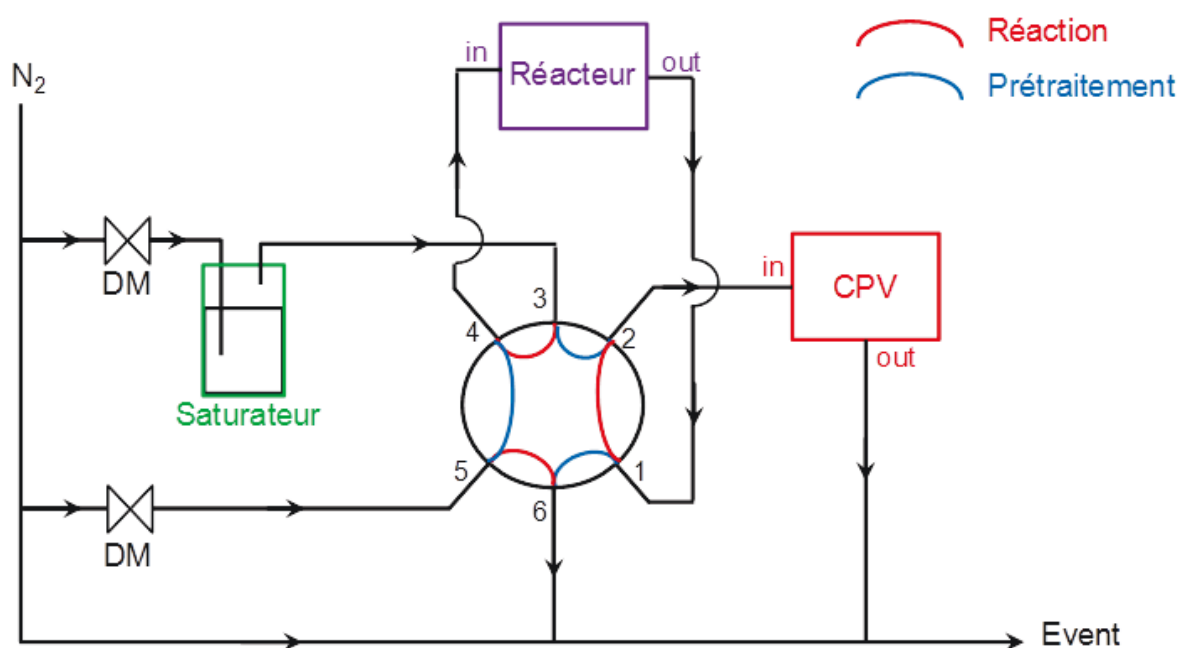


Figure II-1 : Schéma du montage de test catalytique. DM : Débit-mètre ; CPV : Chromatographie en phase vapeur

b- Modèle de réacteur

Le degré de macro-mélange dans un réacteur ouvert est caractérisé par le nombre sans dimension dit nombre de Peclet axial Pe_L . Celui-ci s'exprime en fonction du nombre de Peclet pour une particule inerte Pe_m d'après la corrélation

$$\frac{1}{Pe_L} = \frac{1}{\tau Pe_m} + \frac{1}{2} \quad \text{Équation II-5}$$

où τ est la tortuosité du lit catalytique (1,47 dans le cas d'un empilement de sphères).² Le nombre de Peclet pour une particule inerte Pe_m est calculé par la formule

$$Pe_m = \frac{u d_p}{D_m} \quad \text{Équation II-6}$$

avec u la vitesse axiale interstitielle du fluide, d_p le diamètre de la particule (125 – 200 μm dans notre cas ; la valeur moyenne de 160 μm a été retenue pour les calculs) et D_m le coefficient de diffusion du fluide. La valeur du coefficient d'auto-diffusion de l'azote à 200 °C ($4,65 \cdot 10^{-5} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) a été employée dans les calculs.

Avec les dimensions du réacteur données ci-dessus, et avec la plus importante valeur de vitesse interstitielle du fluide, obtenue pour le débit volumique maximal de 60 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, on obtient $Pe_L = 0,24$. Un réacteur ouvert à lit fixe peut être modélisé comme une succession de J réacteurs parfaitement agités continus (RPAC), J étant donné par la relation

$$J = 1 + Pe_L/2 \quad \text{Équation II-7}$$

On trouve $J = 1,12$ ce qui permet de considérer que le réacteur expérimental peut être assimilé à un unique RPAC.

Pour ce type de réacteur, aussi appelé « réacteur différentiel », l'équation différentielle fondamentale régissant l'évolution de la composition du mélange gazeux dans le réacteur avec le temps est

$$\frac{dP_i}{dt} = (P_{i,e} - P_i) \frac{Q_R}{V_R} + S r_i \frac{RT_R}{V_R} \quad \text{Équation II-8}$$

où P_i est la pression partielle du composé A_i dans le réacteur (et donc également dans le flux sortant du réacteur dans le cas d'un RPAC), $P_{i,e}$ la pression partielle dans le flux entrant, Q_R le débit volumique du fluide dans le réacteur, calculé à la température du réacteur T_R , V_R le volume du réacteur accessible au fluide, r_i la vitesse surfacique d'apparition (algébrique) du

produit A_i , et S la surface totale de catalyseur introduite dans le réacteur. En régime permanent, on en déduit l'expression de la vitesse surfacique r_i (en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

$$r_i = (P_i - P_{i,e}) \frac{Q_R}{SRT_R} = (P_i - P_{i,e}) \frac{Q_0}{SRT_0} \quad \text{Équation II-9}$$

où Q_0 est le débit volumique du fluide en conditions normales de température et de pression, et T_0 la température ambiante (prise égale à 293 K).

On définit le temps de contact τ (en s) :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_0} \quad \text{Équation II-10}$$

En pratique, le temps de contact est varié en modifiant le débit volumique du réactif. Défini de la sorte, le temps de contact ne dépend pas de la quantité de catalyseur introduite dans le lit fixe car le volume total du lit catalytique est conservé. On l'utilise seulement pour une série d'expériences où la masse de catalyseur ne varie pas. En revanche, si plusieurs séries d'expériences mettant en jeu des masses de catalyseur différentes sont utilisées, on se ramène à une abscisse commune x (exprimée en g.s.L^{-1}) définie comme

$$x = \frac{m_{\text{catalyseur}}}{Q_0} \quad \text{Équation II-11}$$

c- Régressions cinétiques

On peut déterminer l'énergie d'activation E_a associée à la réaction de formation ou disparition d'un des produits en opérant la réaction à différentes températures et en réalisant une régression linéaire d'après la loi d'Arrhenius :

$$\ln(r_{i,0}) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Équation II-12}$$

où $r_{i,0}$ est la vitesse initiale (*i.e.* à faible temps de contact) de formation ou disparition de l'espèce i . Le résultat est une droite de pente $-E_a/R$. L'ordonnée à l'origine de cette régression est le préfacteur apparent A_{app} , qui comporte en catalyse hétérogène une information à la fois sur le nombre de site actifs et sur le préfacteur d'Arrhenius.

Alternativement, en se plaçant dans le cadre de la théorie de l'état de transition (modèle d'Eyring, cf. A3-3-b-), on trace la régression linéaire (dite « régression d'Eyring ») :

$$\ln\left(\frac{r_{i,0}}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Équation II-13}$$

On obtient une droite de coefficient directeur $-\Delta_r H^\ddagger/R$, où $\Delta_r H^\ddagger$ est l'enthalpie d'activation de la réaction. Les calculs de chemins réactionnels se plaçant dans le cadre de cette théorie, cette dernière grandeur est plus pertinente que l'énergie d'activation pour comparer résultats expérimentaux et théoriques. En principe, énergie d'activation et enthalpie d'activation définies de la sorte sont reliées par la relation (avec des exceptions en phase gaz) :

$$E_a = \Delta_r H^\ddagger + RT \quad \text{Équation II-14}$$

Cette même régression linéaire permet en théorie de calculer l'entropie d'activation à partir de l'ordonnée à l'origine déterminée.

Dans les deux cas, en pratique, l'ordonnée à l'origine dépend directement de la densité de sites actifs, qui est délicate à déterminer. De plus, l'incertitude expérimentale sur l'ordonnée à l'origine est grande. Les calculs d'entropie d'activation n'ont donc pas été exploités directement dans ce travail.

D'une manière similaire, l'ordre partielle d'une réaction vis-à-vis de la pression partielle initiale $P_{A,0}$ d'une espèce chimique A est déterminée par la méthode des vitesses initiales en mesurant la vitesse initiale de formation ou de consommation d'un produit ou réactif i en traçant la régression linéaire

$$\ln(r_{i,0}) = f(\ln(P_{A,0})) \quad \text{Équation II-15}$$

La pente α de cette droite est l'ordre partiel de la réaction de formation ou de consommation de i par rapport à la pression partielle en A .

En pratique, les vitesses initiales sont déterminées à faible temps de contact (faible masse de catalyseur et débit élevé), afin de maintenir la conversion inférieure à 10 %, mais néanmoins supérieure à 1 % pour que les pressions mesurées soient significatives.

II-1-4- Mesures *in situ* par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode spectroscopique qui consiste à irradier un échantillon avec un rayonnement dans le domaine de l'infrarouge, généralement de nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} . Ces rayonnements provoquent des transitions entre des niveaux vibrationnels ou rotationnels des échantillons étudiés, qui se traduisent par l'absorption de la lumière incidente. On peut ainsi obtenir des informations sur les molécules organiques (groupements fonctionnels notamment) comme sur les matériaux (bandes de structure).

On définit l'intensité mesurée par l'appareil :

- en l'absence du catalyseur et de l'adsorbat, appelée intensité de référence I_0 ;
- avec le catalyseur seul, notée I_{cat} ;
- avec le catalyseur et l'adsorbat, notée $I_{cat+ads}$.

a- FTIR en transmission

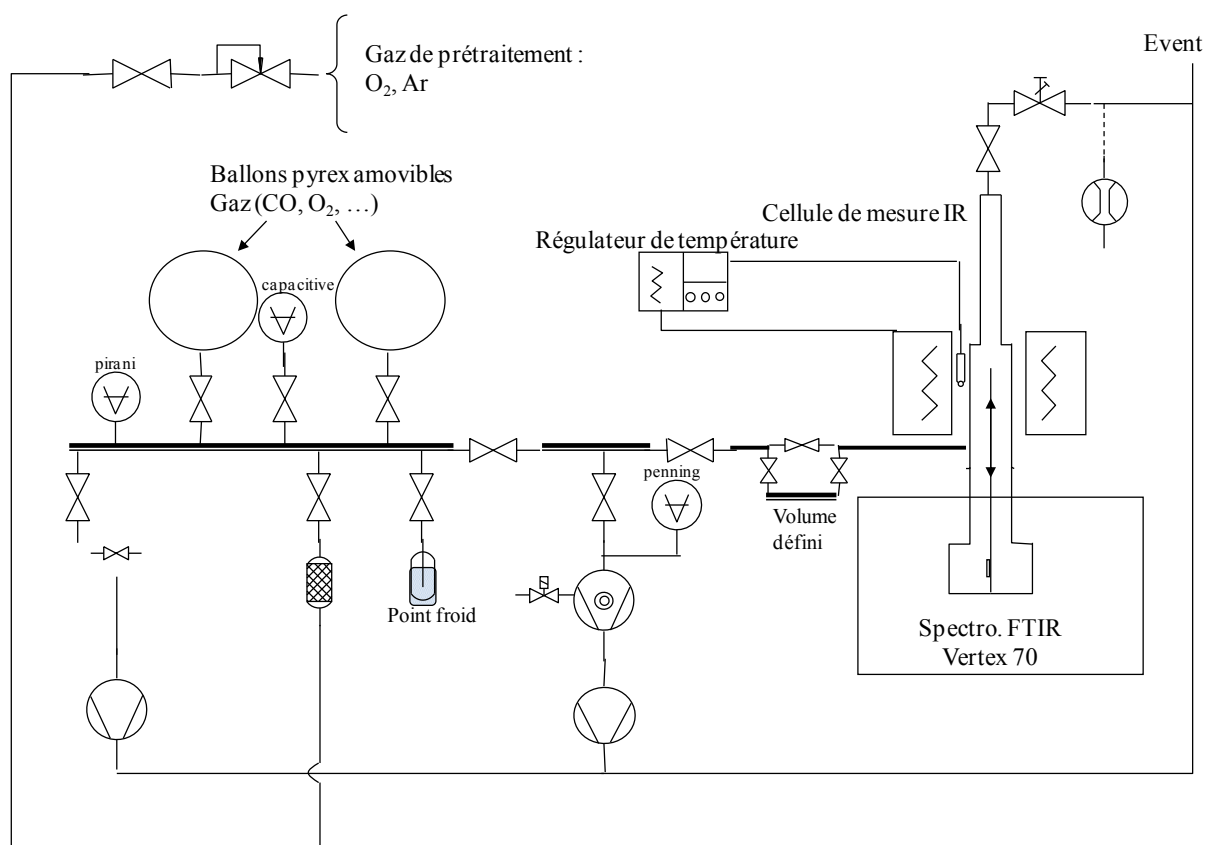


Figure II-2 : Montage expérimental utilisé pour les expériences de spectroscopie I.R. en transmission (FTIR pour Fourier Transform InfraRed).

Les expériences sont conduites avec un spectromètre Bruker Vertex 70 muni de détecteurs MCT. La cellule est équipée de fenêtres en sélénure de zinc ZnSe. Pour chaque spectre, 32 scans sont enregistrés et moyennés, avec une résolution de 2 cm⁻¹. Le montage complet utilisé pour ce type d'expérience est représenté sur la Figure II-2.

La procédure suivante est réalisée : une pastille de 20 mg d'échantillon (alumine gamma en l'occurrence) est introduite dans le porte échantillon. L'échantillon est prétraité dans des conditions similaires aux conditions décrites pour les tests catalytiques : 450 °C pendant 3 heures, sous flux de gaz neutre (argon, 20 mL.min⁻¹). L'échantillon est ensuite remis à température ambiante et sous vide (10⁻⁶ Torr), et un spectre de référence est réalisé. Puis la cellule est isolée du système de pompage, et l'isopropanol est introduit par incréments obtenus en imposant une pression (1,2 ou 5,0 ou 18,0 Torr) dans une boucle d'injection de volume 1,39 cm³ – ce qui permet d'estimer la quantité d'alcool introduite dans la cellule. La thermodésorption est réalisée en chauffant la pastille à une température donnée (70, 100 ou 120 °C) sous vide secondaire (10⁻⁶ Torr) pendant 2 à 3 fois 10 minutes séparées par une remise à température ambiante avec prise de spectre.

L'intensité de référence I_0 est obtenue en enregistrant un spectre de la cellule sans échantillon. On reporte alors l'absorbance absolue A ou l'absorbance relative A_{rel} , définie comme la différence d'adsorption entre le catalyseur avec l'adsorbat $A_{cat+ads}$ et le catalyseur seul A_{cat} :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Équation II-16}$$

$$A_{rel} = \log\left(\frac{I_{cat}}{I_{cat+ads}}\right) = A_{cat+ads} - A_{cat} \quad \text{Équation II-17}$$

b- DRIFTS

Une mise en œuvre plus proche des expériences de catalyse est possible à l'aide de la DRIFTS (Diffuse Reflectance IR Fourier Transform Spectroscopy), où l'échantillon est pulvérulent et traversé par un flux gazeux. Les expériences sont conduites avec un

spectromètre Bruker Vector 22 muni d'un détecteur MCT, dans une cellule *operando* équipée de fenêtres en sélénure de zinc ZnSe (Figure II-3) connectée au système de circulation de gaz du test catalytique (la cellule prend la place du réacteur sur la Figure II-1). Pour chaque spectre, 128 scans sont enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} .

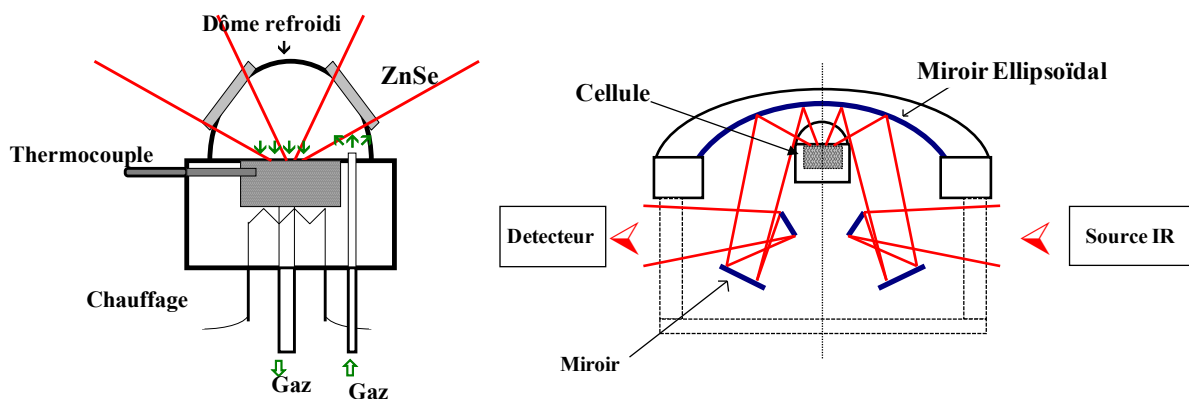


Figure II-3 : Schéma de la cellule DRIFTS *operando*.

Les expériences sont conduites de la manière suivante : l'échantillon d'alumine gamma (environ 30 mg) est introduit dans la cellule, qui est balayée par un flux de diazote (pression atmosphérique, $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). L'alumine est prétraitée à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 3 heures sous ce même flux de diazote, avant redescente à la température de réaction ou d'adsorption souhaitée (200 ou $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivement). Des spectres sont enregistrés au cours de la montée et de la descente en température. Un spectre sous flux d'azote est enregistré comme référence à la température de réaction, puis le flux réactionnel (isopropanol dans le diazote, $3,0\text{ kPa}$, $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) est ensuite introduit dans la cellule. Des spectres sont enregistrés sous réaction pendant une heure. A l'issue de cette heure, le flux réactionnel est remplacé par le flux de diazote de prétraitement, et la purge est suivie pendant 30 minutes.

Un spectre de référence est enregistré au préalable, à température ambiante, en remplissant le porte-échantillon de KBr (Fluka), qui permet d'enregistrer l'intensité de référence I_0 . On reporte cette fois encore l'absorbance relative ou absolue définies par les Équation II-16 et Équation II-17.³

II-2- Modélisation moléculaire

Ce paragraphe rassemble les protocoles et paramètres de calculs utilisés pour les calculs de modélisation moléculaire. Les principes fondamentaux du calcul quantique et des différents types de calculs mis en œuvre sont détaillés en Annexe A3-, ainsi que la signification des différents acronymes employés dans cette section.

II-2-1- Paramètres de calculs

a- Paramètres généraux

Sauf mention contraire, l'ensemble des calculs réalisés dans ce rapport sont des calculs DFT effectués avec le logiciel VASP développé par Georg Kresse Jürgen Hafner et Jürgen Furthmüller^{4,5} (versions 5.2.12 ou 5.3.3), qui utilise une description périodique des systèmes, avec corrections dispersives selon la méthode de Grimme (DFT + D2),⁶ afin d'obtenir une meilleure description des interactions intermoléculaires (type Van der Waals). La fonctionnelle employée est PBE,⁷ qui est une fonctionnelle de type GGA. Des pseudo-potentiels sont systématiquement utilisés, générés par la méthode PAW (Projected Augmented Wave method).⁸

Les calculs d'optimisation de géométrie pour l'identification des minima d'énergie sont opérés selon un algorithme de gradient conjugué, avec les paramètres suivants :

Optimisation électronique :

- Energie de cutoff (E_{cutoff}) 400 eV
- critère de convergence des cycles SCF $dE < 10^{-5}$ eV

Optimisation de géométrie :

- critère de convergence : force exercée sur les atomes $< 0,02 \text{ eV.Å}^{-1}$ dans chaque direction de l'espace.

b- Calculs des fréquences de vibrations harmoniques

Les calculs de fréquences de vibration sont réalisés sur des structures préalablement optimisées avec une énergie de cutoff de 500 eV, qui est conservée pour le calcul vibrationnel lui-même (critère de convergence électronique : $dE < 10^{-5}$ eV également). Deux

déplacements de 0,01 Å dans chaque direction de l'espace (sens positif et sens négatif) sont réalisés pour chaque atome. Pour ces calculs comme pour les optimisations de géométrie, les molécules adsorbées ainsi que les deux couches atomiques supérieures des modèles d'alumine.

c- Procédure de recherche d'états de transition par méthode NEB

Dans un premier temps, les états initial et final sont optimisés individuellement. Un chemin réactionnel comportant 8 images est extrapolé entre eux grâce au logiciel Opt'n Path, développé par Paul Fleurat-Lessard.⁹ Selon les cas, le squelette organique de la molécule est traité en coordonnées internes, le reste de la cellule étant traité en coordonnées cartésiennes, de même que les atomes éliminés du squelette organique. Un premier calcul de type NEB est réalisé (algorithme de type LBGFS implémenté dans VASP par Henkelman et coll.¹⁰) Les images autour de l'état de transition supposé (entre 3 et 5) servent de base à l'extrapolation d'un nouveau chemin réactionnel comportant de nouveau 8 images. Un second calcul de CI-NEB est lancé sur ce nouveau chemin. Il est rare que ce dernier amène à la convergence (critère : forces $< 0,02 \text{ eV.Å}^{-1}$). Une optimisation selon un algorithme de type quasi-newtonien est alors lancé sur l'image correspondant à l'énergie la plus élevée (supposée la plus proche de l'état de transition), d'abord avec une énergie de cutoff de 400 eV, puis de 500 eV après convergence. Un calcul de vibration est réalisé sur l'état optimisé, afin de s'assurer qu'il ne reste qu'une fréquence imaginaire selon la coordonnée réactionnelle. Il arrive qu'il reste malgré tout une ou deux fréquences imaginaires supplémentaires, de très faibles fréquences ($\tilde{\nu} < 80 \text{ cm}^{-1}$). Un calcul de type DIMER¹¹ est alors lancé afin de raffiner encore le complexe activé obtenu. Néanmoins, il est rare que l'on parvienne à s'affranchir totalement de ces fréquences parasites. Notons qu'elles existent parfois aussi dans les états initiaux et finals optimisés. Il semble que cela corresponde à des modifications conformationnelles du squelette carboné des molécules. Dans les cas où il a été possible d'éliminer ces fréquences, l'impact énergétique sur l'état de transition de ces effets semble limité (inférieur à 2 kJ.mol^{-1}).

II-2-2- Calculs thermodynamiques

Afin d'évaluer les contributions entropiques aux processus examinés, des développements thermodynamiques ont été réalisés à partir de calculs DFT. La procédure complète est détaillée en Annexe (section A3-3-).

La variation d'une fonction d'état quelconque X (enthalpie, entropie ou enthalpie libre) associée à une réaction d'adsorption s'écrit

$$\Delta_{ads}X(T,P) = X(\{A - Surface\})(T,P) - X(\{Surface\})(T,P) - X(A_{(g)})(T,P) \quad \text{Équation II-18}$$

où P est la pression partielle de l'espèce en phase gaz. Le calcul des fréquences de vibration permet de calculer les contributions vibrationnelles à l'énergie interne et à l'entropie des surfaces – avec ou sans molécule adsorbée. Il est alors possible de calculer la variation d'enthalpie et d'entropie au cours d'une réaction d'adsorption. De la même façon, les enthalpie, entropie et enthalpie libre d'activation peuvent être évaluées en calculant la variation de la fonction thermodynamique choisie entre l'état de transition et l'état initial :

$$\Delta_r X^\ddagger(T) = X(Transition\ state)(T) - X(Initial\ state)(T) \quad \text{Équation II-19}$$

Nous ne considérons que des réactions de surface, aussi les enthalpies et entropies d'activation sont calculées comme suit :

$$\Delta_r H^\ddagger(T) \approx \Delta_r U^\ddagger(T) = E^\ddagger - E(IS) + U_{vib}^\ddagger(T) - U_{vib}(IS)(T) \quad \text{Équation II-20}$$

$$\Delta_r S^\ddagger(T) = S_{vib}^\ddagger(T) - S_{vib}(IS)(T) \quad \text{Équation II-21}$$

E est l'énergie molaire électronique et nucléaire donnée par le calcul DFT, et U_{vib} et S_{vib} les énergies et entropies vibrationnelles, respectivement, pour l'état de transition (‡) et l'état initial (IS).

Le problème des fréquences imaginaires résiduelles (par ailleurs également présent dans certaines structures optimisées), déjà rapporté dans la littérature, dès lors que plusieurs couches du slab considéré sont autorisées à vibrer^{12,13} se retrouve pour le calcul des fonctions de partition vibrationnelles et des fonctions thermodynamiques (voire Annexe A3-3-). Des méthodes arbitraires de traitement des fréquences imaginaires résiduelles se trouvent dans la littérature. Nous avons évalués sur certains modèles l'influence de la méthode de traitement sur les enthalpies et entropies calculées :

- Méthode 1 : les fréquences imaginaires sont simplement converties en des fréquences réelles de même valeur,
- Méthode 2 : les nombres d'ondes inférieurs à 50 cm^{-1} sont fixés à 50 cm^{-1} , comme proposé par Marin et coll.^{12,13}
- Méthode 3, adaptée de la méthode 2 : les nombres d'ondes inférieurs à 25 cm^{-1} sont fixés à 25 cm^{-1} .

Les résultats sur quelques cas pertinents de notre étude sont rassemblés dans le Tableau II-1. Les enthalpies d'adsorption et d'activation ne sont pas affectées par la méthode de traitement employée – ce qui est logique dans la mesure où la principale composante de l'enthalpie vibrationnelle est l'énergie de point zéro, qui dépend des hautes fréquences. Les entropies d'adsorption sont peu affectées par la méthode de traitement (à une exception près), tandis que les entropies d'activation peuvent varier d'une amplitude allant jusqu'à $15 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, ce qui représente une incertitude sur l'enthalpie libre à 200°C de seulement $6,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Il est à noter par ailleurs que le décalage introduit par la méthode choisie montre les mêmes tendances pour les différentes réactions examinées.

- Nous avons conservé la méthode 1 pour le traitement de ces fréquences imaginaires.
-

Tableau II-1 : Influence de la méthode de traitement des très faibles fréquences imaginaires sur les paramètres d'adsorption et d'activation calculés. Les enthalpies sont données en kJ.mol^{-1} et les entropies en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

		Méthode 1	Méthode 2	Méthode 3
Formation du propène, E2, surface (100), site Al _{Va}	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$	-121	-121	-121
	$\Delta_{\text{ads}}S^\circ$	-186	-186	-186
	$\Delta_r H^\ddagger$	125	125	125
	$\Delta_r S^\ddagger$	-8	-4	-8
Formation du propène, E1 _{cb} , surface (100), site Al _{Va}	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$	-121	-121	-121
	$\Delta_{\text{ads}}S^\circ$	-186	-186	-186
	$\Delta_r H^\ddagger$	147	147	147
	$\Delta_r S^\ddagger$	-43	-34	-45
Formation de l'éther, S _{N2} , surface (100), Al _{Va} /Al _{Vb}	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$	-90	-90	-90
	$\Delta_{\text{ads}}S^\circ$	-185	-191	-185
	$\Delta_r H^\ddagger$	178	178	178
	$\Delta_r S^\ddagger$	-39	-34	-29
Formation de l'éther, S _{N2} , surface (100), Al _{Va} /O _{3a}	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$	-62	-62	-62
	$\Delta_{\text{ads}}S^\circ$	-146	-168	-147
	$\Delta_r H^\ddagger$	112	112	112
	$\Delta_r S^\ddagger$	-36	-22	-29

II-2-3- Molécules en phase gazeuse

Deux types de calcul des molécules en phase gaz ont été faits, soit en système non périodique, avec le logiciel DMol,¹⁴ soit en formalisme périodique avec VASP.

Les calculs avec DMol sont réalisés avec la fonctionnelle PBE, au moyen de fonctions de base localisées de type DNP (Double Numerical plus Polarization). Tous les électrons sont traités de manière quantique. Les critères de convergence sont les suivants : 10^{-6} Ha ($2,7 \cdot 10^{-5}$ eV) pour la convergence électronique, et pour la relaxation ionique, trois critères simultanés : variation d'énergie inférieure à 10^{-5} Ha ($2,7 \cdot 10^{-4}$ eV), forces exercées inférieures à $0,002 \text{ Ha} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ($0,054 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$) et déplacement maximal des atomes inférieur à $0,005 \text{ \AA}$.

Pour les calculs périodiques, les propriétés des molécules en phase gaz ont été obtenues en plaçant lesdites molécules dans des cellules périodiques de 25 \AA de côté – taille de cellule pour laquelle l'énergie calculée est indépendante de la taille de la boîte pour toutes les molécules. Seule l'énergie au point gamma est calculée, la périodicité du système étant purement artificielle. Une optimisation de géométrie, suivie d'un calcul de fréquences de vibration, permet d'obtenir l'énergie électronique de la molécule, ainsi que les enthalpie et entropie molaires pour différentes températures. Les mêmes critères de convergence que pour les calculs de surface sont employés. Cette procédure permet d'obtenir des grandeurs calculées de la même manière (même logiciel, mêmes paramètres de calcul) que les molécules en phase adsorbée, ce qui est plus cohérent d'un point de vue méthodologique et numérique que de prendre comme référence les calculs DMol.

II-2-4- Modèles de surface d'alumine

Les deux faces principales (100) et (110) de l'alumine sont considérées dans ce manuscrit. L'état d'hydratation considéré peut être amené à varier au cours de l'étude. Ces modèles sont issus des travaux de Digne et coll., cités précédemment, dont la maille a été quadruplée afin d'accommoder une molécule d'isopropanol en limitant les interactions latérales. Durant les calculs (optimisations de géométrie, fréquences de vibrations et recherche d'états de transition), les deux couches atomiques supérieures sont autorisées à se déplacer, tandis que les deux couches inférieures sont figées.

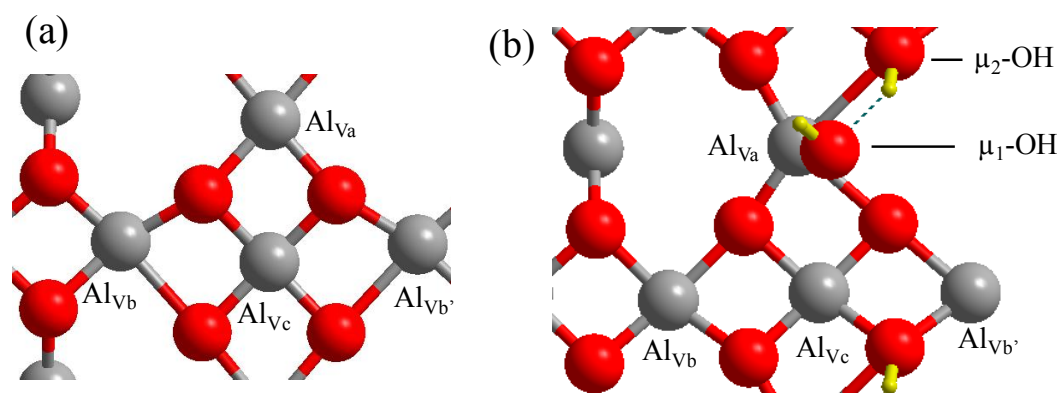


Figure II-4 : modèles vus de dessus de la surface (100) de l'alumine gamma (a) déshydratée (b) monohydratée – *i.e.* hydratée à 25 %, recouvrement en OH de 2,1 OH.nm⁻². Seule la dernière couche atomique est représentée.

Le modèle de surface (100) est une structure constituée par la répétition triplement périodique d'une maille élémentaire de taille 16,8 x 11,1 x 28,0 Å³, dont le motif est une couche d'alumine d'épaisseur 6 Å surmontée d'une épaisseur de 22 Å de vide. Deux points k sont utilisés lors du calcul, la grille de points k étant 1x2x1. L'adsorption d'une molécule d'isopropanol sur cette surface représente un recouvrement de 0,53 *i*PrOH.nm⁻² (soit 0,88 μmol.m⁻²). La surface déshydratée présente 4 atomes d'aluminium pentacoordinés non équivalents, notés Al_{Va}, Al_{Vb}, Al_{Vb'} et Al_{Vc} (les atomes Al_{Vb} et Al_{Vb'} occupent des positions supposées équivalentes, mais l'hydratation de la surface rompt la symétrie et les rend non-équivalents). L'état hydraté fait apparaître des hydroxyles de type Al_V-μ₁OH et μ₂ – ou μ₃OH, ainsi que des molécules d'eau adsorbées (Figure II-4).

Note : on choisit de référer la coordination des atomes d'aluminium indépendamment de la coordination d'un adsorbat (eau ou alcool) ; ainsi, Al_V-μ₁OH désigne un ion aluminium pentacoordiné sur la surface déshydratée, auquel est coordonné un groupement hydroxyle. Il se trouve donc en environnement octaédrique après fixation du groupe OH.

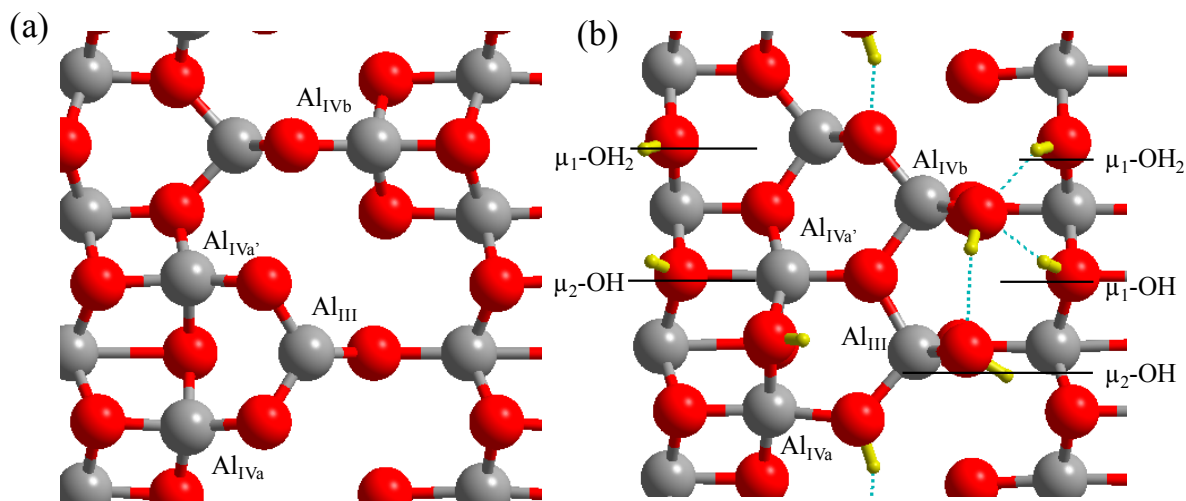


Figure II-5 : modèles vus de dessus de la surface (110) de l'alumine gamma (a) déshydratée (b) trihydratée – *i.e.* hydratée à 50 %, recouvrement en OH de 9,0 OH.nm⁻². Seule la dernière couche atomique est représentée.

Le modèle de surface (110) est une structure constituée par la répétition triplement périodique d'une maille élémentaire de taille 16,1 x 16,8 x 28,0 Å³, dont le motif est une couche d'alumine d'épaisseur 6 Å surmontée d'une épaisseur de 22 Å de vide. Le point gamma suffit à décrire le système, la grille de points k étant donc 1x1x1. L'adsorption d'une molécule d'isopropanol sur cette surface représente un recouvrement de 0,37 *i*PrOH.nm⁻² (soit 0,62 μmol.m⁻²). La surface déshydratée présente 4 atomes d'aluminium non équivalents : l'un d'entre eux est tricoordiné (noté Al_{III} sur la Figure II-5), et les autres tétracoordinés, en géométrie de type « papillon » (Al_{IVa}, Al_{IVa'} et Al_{IVb} ; Al_{IVa} et Al_{IVa'} sont équivalents, mais l'adsorption d'eau les rend non équivalents). L'hydratation mène à des groupements variés, Al_{III}-μ₁OH, Al_{IV}-μ₁OH et μ₂ – ou μ₃OH, et des molécules d'eau adsorbées moléculairement (μ₁-H₂O). Wischert et coll.¹⁵ ont montré l'existence d'une reconstruction de surface stabilisante provoquée par l'adsorption de molécules d'eau sur cette surface à partir d'un recouvrement en OH de 9.0 OH.nm⁻² : l'atome d'aluminium Al_{IVb} migre de sa position pseudo-octaédrique vers une position où il est en coordination tétraédrique (Figure II-5). Nous avons également observé cet effet de stabilisation pour des recouvrements en eau supérieurs (12.0 et 15.0 OH.nm⁻²), et l'avons considéré dans notre étude.

II-3- Modélisation cinétique

II-3-1- Modèle de réacteur

Les calculs de modélisation cinétique ont été réalisés avec le logiciel Chemkin®.¹⁶ On considère un unique RPAC conformément au calcul du nombre de Peclet (voire section II-1-3-b-), de volume total 0,033 cm³, ce qui correspond au volume accessible au gaz dans le lit catalytique de volume 0,1 cm³ en supposant un empilement compact de sphères dures.

II-3-2- Définition de constantes de vitesse

Pour une étape élémentaire quelconque d'équation

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_k \nu_k B_k \quad \text{Équation II-22}$$

la vitesse surfacique dans le sens direct est exprimée en mol.cm⁻².s⁻¹ d'expression

$$r = k \prod_i [A_i]^{\nu_i} \quad \text{Équation II-23}$$

où $[A_i]$ est la concentration de l'espèce A_i exprimée en mol.cm⁻² si A_i est une espèce de surface, et en mol.cm⁻³ si A_i est une espèce en phase gaz. Nous considérons seulement deux sortes d'étapes élémentaires :

- Réactions d'adsorption d'une molécule A sur un site de surface S pour former l'adsorbat A_S :



Ces processus sont considérés comme non activés, et nous utilisons l'Équation II-25 dérivée de l'équation de Hertz-Knudsen¹⁶

$$k_{ads} = \frac{s_{0,A}}{L_{tot}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} \quad \text{Équation II-25}$$

où L_{tot} est la densité surfacique de sites actifs (mol.cm⁻²), M_A la masse molaire de la molécule A , et $s_{0,A}$ le coefficient de collage initial de la molécule A , considéré égal à 1 dans cette étude pour toutes les espèces. k_{ads} est exprimée en mol.m⁻³.s⁻¹. Pour les réactions de désorption – réactions de l'Équation II-24 dans le sens retour – la vitesse correspondante k_{des} est définie comme

$$k_{des} = \frac{C^0 k_{ads}}{K_{ads}} \quad \text{Équation II-26}$$

$$\text{avec} \quad K_{ads} = \exp\left(-\frac{\Delta_{ads}H^0 - T\Delta_{ads}S^0}{RT}\right) \quad \text{Équation II-27}$$

$$\text{et} \quad C^0 = \frac{P^0}{RT} \quad \text{Équation II-28}$$

K_{ads} est la constante d'équilibre thermodynamique, C^0 une concentration de référence en phase gaz (mol.cm^{-3}), et P^0 la pression de référence, prise égale à 1 atm ($1,013 \cdot 10^5$ Pa). Les enthalpies et entropies d'adsorption sont le résultat de calculs DFT comme décrits en section II-2-2-.

- Réactions en phase adsorbée :

$$A_S = B_S \quad \text{Équation II-29}$$

La constante de vitesse de la réaction dans le sens direct est dérivée des valeurs calculées par DFT selon l'équation d'Eyring :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger - T\Delta_r S^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{Équation II-30}$$

où $\Delta_r H^\ddagger$ et $\Delta_r S^\ddagger$ sont respectivement les enthalpies et entropies d'activation de la réaction. La constante retour k_- est définie par

$$k_- = \frac{k}{K^0} \quad \text{Équation II-31}$$

où K^0 est la constante d'équilibre associée à l'Équation II-29. Afin d'assurer la cohérence thermodynamique, sa valeur est calculée grâce l'équation de Hess à partir des constantes d'adsorption et des constantes des réactions en phase gaz, toutes ces valeurs étant issues de calculs DFT. k et k_- sont données en s^{-1} .

II-3-3- Analyses de sensibilité

Les facteurs de sensibilité $S_{i,j}$ (espèce i , étape élémentaire j) ont été calculés par rapport aux constantes de vitesse en augmentant un par un de 10 % lesdites constantes et en lançant la simulation. On calcule $S_{i,j}$ grâce à la formule suivante :

$$S_{i,j} = \frac{\Delta C_i}{C_{i,0}} \times \frac{k_{j,0}}{\Delta k_j} \quad \text{Équation II-32}$$

où k_j et $k_{j,0}$ sont les constantes de vitesse de l'étape élémentaire j , avec ou sans augmentation, respectivement, et C_i et $C_{i,0}$ sont les concentrations des espèces i calculées correspondantes.

II-4- Références

- (1) NIST Chemistry WebBook - consulté en février 2014
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- (2) Delgado, J. M. P. Q. *Heat Mass Transf.* **2006**, *42*, 279–310.
- (3) Sirita, J.; Phanichphant, S.; Meunier, F. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 3912–3918.
- (4) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (5) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14269–14521.
- (6) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- (7) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (8) Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (9) Fleurat-Lessard, P. Opt'n Path <http://perso.ens-lyon.fr/paul.fleurat-lessard/index.html>.
- (10) Sheppard, D.; Terrell, R.; Henkelman, G. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 134106.
- (11) Henkelman, G.; Jónsson, H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7010–7022.
- (12) De Moor, B. A.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2939–2958.
- (13) Canduela-Rodriguez, G.; Sabbe, M. K.; Reyniers, M.-F.; Joly, J.-F.; Marin, G. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 23754–23768.
- (14) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508.
- (15) Wischert, R.; Laurent, P.; Copéret, C.; Delbecq, F.; Sautet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14430–14449.
- (16) CHEMKIN-PRO 15131, Reaction Design, San Diego, 2013.

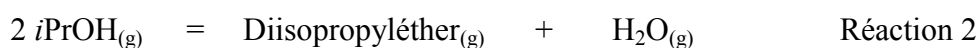
Chapitre III - Résultats Préliminaires

Ce chapitre consiste en une étude préliminaire dont le principal objectif est d'établir, dans les conditions expérimentales de notre étude, comment l'alumine γ et certains matériaux dérivés se comportent vis-à-vis de l'isopropanol, l'alcool modèle sélectionné. Nous chercherons en particulier à évaluer les modifications de sélectivité engendrées par l'ajout en surface de l'alumine de cations métalliques (sodium, zinc) ou de silicium. Hormis le zinc, il s'agit de systèmes pour lesquels l'approche mixte expérimentale et théorique a été entreprise.

A cette fin, des matériaux catalytiques ont été préparés et caractérisés. Leurs propriétés catalytiques sont évaluées et comparées grâce à un test en phase gazeuse de conversion de l'isopropanol. Ces mesures sont mises en regard des résultats de caractérisation pour tenter de déterminer les phases actives responsables des activités observées.

III-1- Thermodynamique des réactions considérées

Il est tout d'abord nécessaire de s'interroger quant à la faisabilité thermodynamique des réactions décrites schématiquement sur la Figure I-6 pour l'isopropanol : déshydratation intramoléculaire (vers l'alcène, Réaction 1), déshydratation intermoléculaire (vers l'éther, Réaction 2), et déshydrogénation (vers l'acétone, Réaction 3). Les équations-bilans correspondantes sont les suivantes :



Il est possible de calculer les grandeurs thermodynamiques associées à ces équations-bilans, soit à partir de données thermodynamiques tabulées, soit à partir de résultats de calculs de modélisation moléculaire et de thermodynamique statistique, selon la procédure détaillée dans la section A3-3- des Annexes. Le Tableau III-1 rapporte les enthalpies et entropies standard de réaction à 298,15 K obtenues par les méthodes suivantes :

- à partir de grandeurs tabulées (Exp.)¹ ;
- à partir de calculs DFT et de thermodynamique statistique réalisés avec DMol ;
- à partir de calculs DFT et de thermodynamique statistique réalisés avec VASP ;
avec ou sans les corrections de forces dispersives (resp. VASP et VASP+D).

Tableau III-1 : Grandeurs standard de réaction à 298,15 K pour les réactions de conversion de l'isopropanol calculées par différentes méthodes. L'enthalpie libre standard à 200 °C est également indiquée.

		Exp. ¹	DMol	VASP	VASP+D
Réaction 1	$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	51,4	64,7	52,8	62,3
	$\Delta_r S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	147,5	158,9	154,8	155,5
	$\Delta_r G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	7	17	7	16
	$\Delta_r G^\circ$ (@ 200 °C)	-18	-10	-20	-11
Réaction 2	$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-14,2	-4,0	-1,2	-8,9
	$\Delta_r S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	-28,6	-17,6	-11,8	-13,4
	$\Delta_r G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-6	2	2	-5
	$\Delta_r G^\circ$ (@ 200 °C)	-1	4	4	-2
Réaction 3	$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	54,8	55,2	54,8	64,0
	$\Delta_r S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	117,5	118,6	130,8	131,8
	$\Delta_r G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	20	19	16	25
	$\Delta_r G^\circ$ (@ 200 °C)	-1	-1	-7	2

De manière surprenante, les valeurs d'enthalpie standard de réaction obtenues avec VASP sans les corrections dispersives se révèlent souvent plus proches des valeurs expérimentales qu'en tenant compte de ces corrections (réactions 1 et 3). Le traitement de l'entropie est quant à lui relativement inchangé, et il apparaît que cette grandeur est surestimée d'une valeur comprise entre + 10 et + 15 J.K⁻¹.mol⁻¹ par rapport à la valeur expérimentale. Cependant, les travaux de Kwak et coll.² ont mis en évidence l'importance des corrections dispersives dans le traitement de l'adsorption d'un alcool avec une surface de type aluminique. Aussi, afin que les molécules en phase adsorbée et en phase gaz soient traitées de manière similaire, il a été choisi de prendre en compte pour ces dernières les résultats fournis par la méthode VASP+D, malgré le fait que les enthalpies de réaction en phase gaz semblent décrites moins correctement. L'erreur typique sur l'enthalpie de réaction est alors d'environ 10 kJ.mol⁻¹.

Dans ces conditions (VASP+D), et pour les trois réactions mentionnées ici, la différence d'enthalpie libre à 200 °C (température de réaction typique) entre la valeur calculée d'après les données expérimentales et d'après les données issues de la DFT n'excède pas 7 kJ.mol⁻¹. La description thermodynamique peut être considérée comme convenable étant donné le niveau de calcul employé.

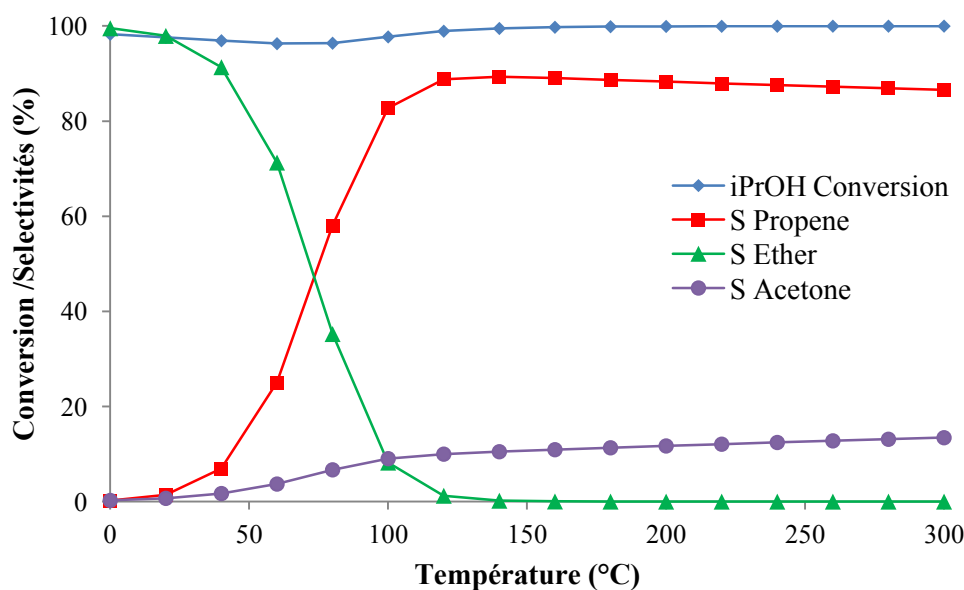


Figure III-1 : Evolution de la conversion en isopropanol et des sélectivités à l'équilibre thermodynamique (état initial : 1,5 kPa d'isopropanol, pression totale 1 atm).

La Figure III-1 présente la composition à l'équilibre thermodynamique d'un système initial comportant 1,5 kPa d'isopropanol (pression totale 1 atm) en fonction de la température, calculée en utilisant le module adapté du logiciel Chemkin® en supposant que les 3 réactions sont permises.³ Il ressort que la réaction est quasi totale sur toute la gamme de température (conversion > 95 %), l'éther étant le produit obtenu majoritairement à basse température, tandis que l'acétone et le propène, majoritaire à 87 %, sont obtenus pour des températures supérieures à 100 °C. Les compositions présentées sur ce graphique sont celles auxquelles on peut s'attendre en l'absence de limitations cinétiques.

III-2- Réactivité de l'alumine gamma vis-à-vis de l'isopropanol

Le régime permanent est obtenu très rapidement avec l'alumine gamma (de l'ordre de 30 minutes lors de la mise sous conditions de réaction, et moins de 15 minutes lors d'un changement de condition à partir du premier régime permanent : température, débit, ...). Ceci est également vrai pour tous les matériaux présentés ci-dessous à l'exception de la silice-alumine amorphe.

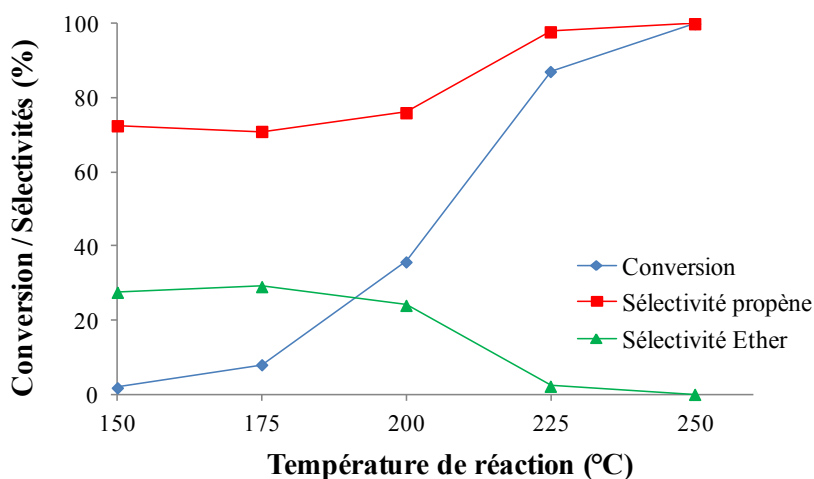


Figure III-2 : Courbes des conversion et sélectivité en fonction de la température pour la transformation de l'isopropanol sur alumine γ . $m_{\text{cata}} = 100 \text{ mg}$, débit $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $P_{\text{iPOH},0} = 3,0 \text{ kPa}$.

Un test catalytique a été réalisé avec 100 mg d'alumine pour évaluer son activité dans la conversion de l'isopropanol, en augmentant progressivement la température de la réaction, le débit volumique du flux entrant étant gardé constant (toutes les tests présentés dans ce chapitre ont été réalisées dans ces conditions). Les résultats sont exposés sur la Figure III-2. On y constate que l'alumine catalyse efficacement la déshydratation de l'isopropanol à partir de 175 °C. Les seuls produits observés sont le propène et le diisopropyléther (produits des réactions de déshydratation). La sélectivité est essentiellement orientée vers la formation de propène. On mesure environ 75 % de sélectivité à 200 °C. Celle-ci augmente avec la température de réaction jusqu'à 100 % au-delà de 225 °C.

III-3- Effet des modifications de l'alumine gamma sur la conversion de l'isopropanol

III-3-1- Variétés allotropiques de l'alumine

L'activité des variétés allotropiques δ et θ de l'alumine, fréquemment utilisées en catalyse, a également été évaluée et comparée à celle de l'alumine gamma. Les résultats, présentés en Annexe A4- (Figure A10), permettent d'établir l'ordre de réactivité suivant :

$$\text{Alumine } \gamma > \text{Alumine } \delta \gg \text{Alumine } \theta$$

L'alumine gamma est donc particulièrement active vis-à-vis de la conversion de l'isopropanol. La sélectivité de ces alumines est, à l'instar de l'alumine gamma, exclusivement orientée vers les réactions de déshydratation (formation d'éther et d'alcène), l'alcène étant le produit majoritaire dans tous les cas (de l'ordre de 80 %).

III-3-2- Effets de dopage : sodium

a- Préparation et caractérisation

Les échantillons d'alumine gamma dopée au sodium (notés THNaX par la suite) sont préparés selon la procédure décrite au paragraphe II-1-1-b-. Les différentes quantités de sodium introduites et les caractéristiques principales des échantillons sont rassemblées dans le Tableau III-2. La surface spécifique est déterminée par physisorption d'azote et traitement B.E.T. Sauf mention contraire, le précurseur de sodium est le nitrate de sodium NaNO_3 . Les échantillons sont imprégnés à humidité naissante et calcinés à 650 °C pendant 5 h.

Tableau III-2 : Données relatives aux échantillons d'alumine γ dopés au sodium ($S_{\text{spé}}$: surface spécifique).

	% Na massique	Concentration de la solution d'imprégnation (mol/L)	Na/Al calculé	Sspé ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Sspé ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{alumine}}^{-1}$)	Structure (DRX)
TH	0	0	0	145	145	γ
THNa5	1,6	0,5	0,037	143	144	γ
THNa10	3,2	1,0	0,074	136	140	γ
THNa15	4,8	1,5	0,111	116	124	γ
THNa20	6,3	2,0	0,150	103	111	$\gamma + \beta$ (ϵ)

La surface spécifique varie légèrement à la baisse à mesure que le pourcentage de sodium introduit augmente. C'est généralement ce qui est observé dans ce type de modification de l'alumine.^{4,5} Notons que si la surface spécifique est ramenée à la masse d'alumine, et non à la masse totale, qui comprend également la masse des ions introduits, la baisse est toujours significative, mais plus faible, ce qui indique que la surface de l'alumine elle-même est peu modifiée, du moins aux faibles teneurs en sodium.

Les diffractogrammes de rayons X de ces matériaux ont été enregistrés. Aucun ne diffère du diffractogramme du matériau parent (alumine gamma). La formation d'une phase mixte d'aluminate de sodium (parfois aussi appelée alumine β) est très faiblement observée dans le cas de l'échantillon le plus chargé (THNa20).

b- Performances catalytiques

Les performances catalytiques à différentes températures de réaction des échantillons de la série THNaX sont reportées sur la Figure III-3. En partant de l'alumine gamma non dopée, la conversion chute très rapidement à une température donnée avec le pourcentage de sodium introduit, au point que la conversion est très faible en-dessous d'une température de réaction de 250 °C – contre 175 °C environ pour l'alumine gamma pure. Ces résultats confirment les résultats exposés par Srinivasan dans une étude antérieure.⁴

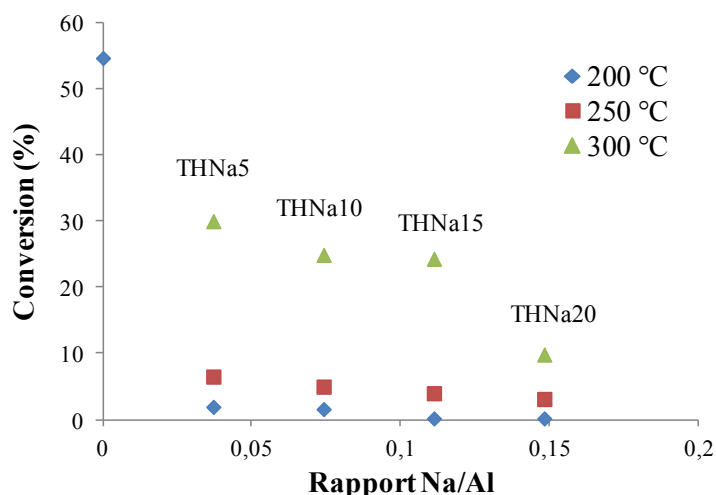


Figure III-3 : Conversion des alumines dopées au sodium en fonction de la teneur en sodium, pour différentes températures. Pour 250 et 300 °C, l'alumine gamma « mère » affiche une conversion de 100 % dans ces conditions. $m_{\text{cata}} = 100 \text{ mg}$, débit $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $P_{\text{iPOH},0} = 3,0 \text{ kPa}$

Les produits de réaction sont essentiellement le propène et le diisopropyléther, encore que ce dernier ne soit produit qu'en très faibles quantités, toutefois non négligeables. Une très faible formation d'acétone est observée pour des températures de réaction supérieures à 325 °C (les rendements n'excédant pas 2 %).

Le rôle de la nature de l'atmosphère sous laquelle se produit la réaction a été étudié en remplaçant le diazote comme gaz vecteur par de l'air. En effet, la formation d'espèces de type aldéhyde lors de l'adsorption du méthanol sur l'alumine gamma sous atmosphère oxydante (1 à 3 % d'oxygène) a été montrée.⁶ Dans le cas de l'alumine gamma comme dans celui des alumines dopées au sodium, un tel comportement n'a pas pu être mis en évidence. La modification de l'atmosphère ne change ni la conversion ni la sélectivité.

III-3-3- Effets de dopage : zinc

Les échantillons d'alumine gamma dopée au zinc (notés THZnX par la suite) sont préparés selon la procédure décrite au paragraphe II-1-1-b- et calcinés à 500 ou 650 °C. Les différentes teneurs en zinc sont rassemblées dans le Tableau III-3. L'analyse thermo-gravimétrique de ce type d'échantillon est présentée sur la Figure A11 en Annexe, et permet de constater que l'évolution thermique est achevée à partir d'environ 500 °C. La surface spécifique est déterminée par physisorption d'azote et traitement B.E.T., tandis que la

taille des cristallites de ZnO est évaluée par la méthode de Scherrer d'après les diffractogrammes de rayons X (raie principale (101) de l'oxyde de zinc vers $2\theta = 37^\circ$, voir fiche JCPDS 00-036-1451).

Tableau III-3 : Données relatives aux échantillons d'alumine γ dopés au zinc calcinés à 650°C .

	% Zn massique	C° de la solution (mol/L)	Zn/Al calculé	Zn/Al par XPS	$S_{\text{spé}}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$S_{\text{spé}}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{alumine}}^{-1}$)	Taille cristallites ZnO (nm)
TH	0	0	0	0	145	145	s.o.
THZn1	0,9	0,1	0,007	0,005	135	136	s.o.
THZn2	1,9	0,2	0,015	0,014	126	128	s.o.
THZn5	4,7	0,5	0,037	0,035	125	131	s.o.
THZn10	9,5	1,0	0,074	0,056	114	126	s.o.
THZn15	14,2	1,5	0,111	0,089	106	124	s.o.
THZn20	19	2,0	0,148	0,14	88	109	$24,5 \pm 1,0$
THZn40	38	4,0	0,310	0,14	76	112	$27,5 \pm 1,0$

a- Caractérisation

Les isothermes d'adsorption d'azote ont été mesurées pour chacun des supports, et les données issues de l'analyse BET sont rapportées dans le Tableau III-3. On note que la surface spécifique diminue légèrement, mais reste dans le même ordre de grandeur lorsqu'on dope l'alumine par Zn^{II} .

Les diffractogrammes de rayons X sont présentés sur la Figure III-4.

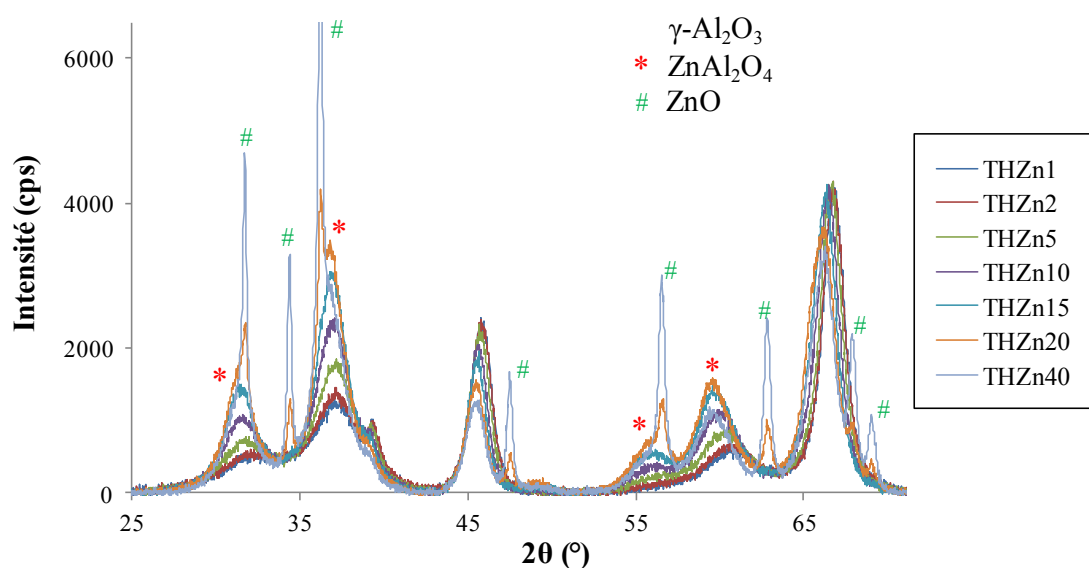


Figure III-4 : Diffractogrammes de rayons X pour la série THZnX préparés dans les conditions « standard ».

Les échantillons THZn1 et THZn2 possèdent les pics caractéristiques de l'alumine gamma. Les échantillons de THZn5 à THZn15 possèdent également les pics caractéristiques de l'alumine gamma, mais ils sont décalés vers les petits angles, et sont finalement intermédiaires entre ceux de l'alumine gamma et ceux de l'aluminate de zinc. Le décalage s'accroît lorsque la proportion en zinc augmente dans les échantillons. D'après la loi de Bragg ($2d\sin\theta=\lambda$), une diminution de θ indique une hausse de la distance réticulaire d . Des ions zinc semblent donc diffuser dans la structure cristallographique de l'alumine. On peut estimer la dilatation maximale à 0,7 % pour l'échantillon THZn40 (raie de diffraction (400) à environ $2\theta = 45^\circ$). Enfin, les diffractogrammes des échantillons les plus chargés en zinc THZn20 et THZn40 présentent des pics fins qui correspondent aux raies de diffraction de ZnO (Fiche JCPDS 00-036-1451).. Il est à noter cependant que, si l'intensité des pics de diffraction relatifs à l'oxyde de zinc augmente sensiblement avec la quantité de zinc, la taille des particules reste du même ordre de grandeur – entre 25 et 27 nm. La hausse de l'intensité des pics serait donc due à une augmentation du nombre de particules. Remarquons que la taille des particules de ZnO semble relativement importante, dans la mesure où les particules individuelles d'alumine γ ont des tailles de l'ordre de la dizaine de nanomètres

Des mesures du rapport Zn/Al ont également été réalisées par XPS (*cf.* Figure A12 , Annexe A6-). Elles montrent que le rapport Zn/Al augmente proportionnellement avec la quantité de zinc ajoutée. Jusqu'à une teneur de 20 % en zinc (THZn20), ce rapport est égal au rapport Zn/Al calculé en supposant une répartition uniforme du zinc dans l'échantillon à partir des quantités introduites.

Afin de vérifier la présence éventuelle d'oxyde de zinc non détecté par diffraction des rayons X et d'évaluer leurs propriétés électroniques, des spectres UV-visible en réflexion diffuse ont été enregistrés sur ces échantillons (Figure III-5).

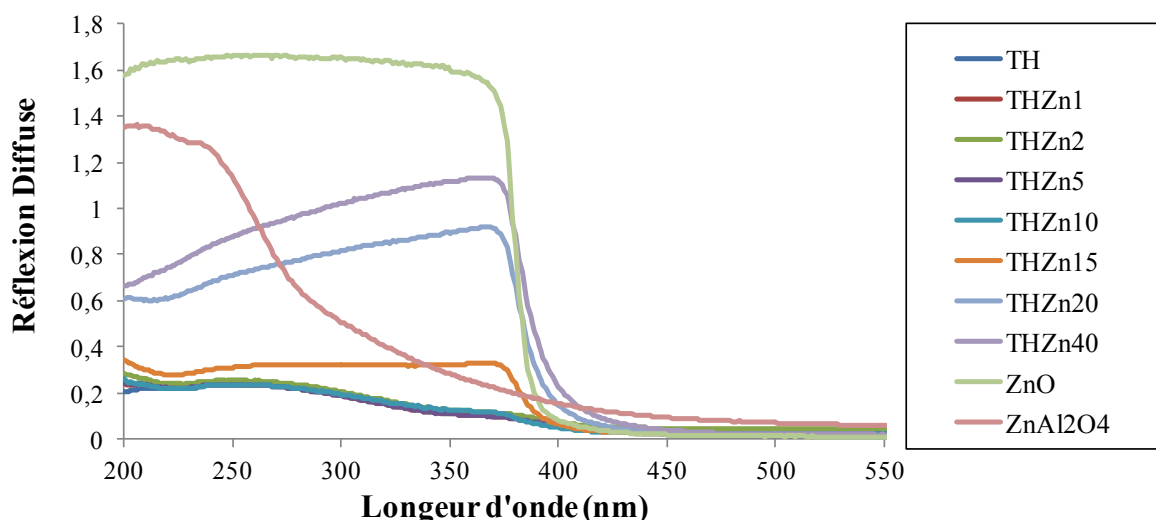


Figure III-5 : Spectres UV-visible en réflexion diffuse des échantillons THZnX calcinés à 650 °C. Ils sont comparés aux spectres de l'oxyde de zinc (commercial, Fluka) et d'un échantillon d'aluminate de zinc fourni par IFPEN (noté ZnAl_2O_4 sur la figure).

La transition de gap de l'oxyde de zinc est clairement distinguable à 368 nm. On l'observe pour les échantillons THZn20 et THZn40, pour lesquels la présence de ZnO est attestée par l'analyse des diffractogrammes de rayons X, mais également pour l'échantillon THZn15, qui ne présentait pas les pics de diffraction de l'oxyde de zinc. On peut proposer deux explications à ce fait : une meilleure sensibilité de la spectroscopie UV-visible, ou l'intervention de domaines d'oxyde de zinc non détectables par DRX (trop petits ou moins bien cristallisés). Les échantillons moins chargés en zinc affichent des spectres similaires à celui de l'alumine dont ils sont issus. Aucun de ces composés ne présente un spectre d'allure similaire à celui de l'aluminate de zinc massique (ZnAl_2O_4), ce qui semble surprenant dans la mesure où une phase de type aluminate de zinc est observée pour chacun des échantillons par diffraction des rayons X. Les alumines dopées au zinc sont donc électroniquement différentes de l'aluminate de zinc massique.

b- Performances catalytiques

L'activité des catalyseurs dopés au zinc a été évaluée vis-à-vis de la conversion de l'isopropanol. La procédure standard décrite au paragraphe II-1-3-, avec un lit de 100 mg de chaque catalyseur, est appliquée, sur une gamme de température allant de 150 à 250 °C.

i- Echantillons calcinés à 650 °C

La conversion de la série THZnX est rapportée sur la Figure III-6 pour des températures de réaction allant de 150 à 250 °C.

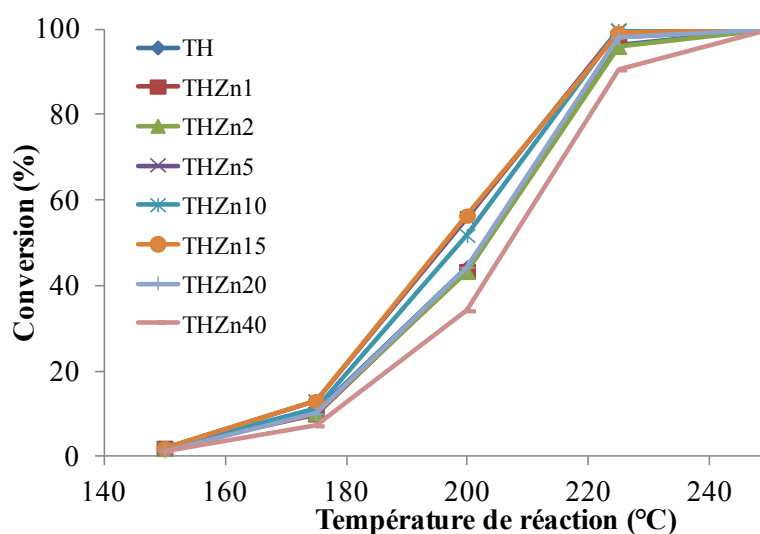


Figure III-6: Conversion d'isopropanol par les catalyseurs à base d'alumine dopée au zinc à différentes températures de réaction. $m_{\text{cata}} = 100 \text{ mg}$, débit $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $P_{\text{IPOH}_0} = 3,0 \text{ kPa}$.

On retient que la conversion de l'isopropanol des alumines dopées au zinc est proche de celle de l'alumine gamma. Rappelons toutefois que les surfaces spécifiques des catalyseurs diffèrent légèrement. La comparaison de l'activité à 200°C par mètre carré de surface est donc donnée dans le Tableau III-4. On y constate que l'activité intrinsèque augmente légèrement avec le chargement en zinc.

Tableau III-4 : Activité intrinsèque par m^2 à 200°C à 40-50 % de conversion des échantillons de la série THZnX.

Echantillon	γ	THZn1	THZn2	THZn5	THZn10	THZn15	THZn20	THZn40
Activité par m^2 à 200°C ($\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	0,044	0,047	0,050	0,056	0,068	0,066	0,072	0,066

La sélectivité, pour l'ensemble de cette série, est tournée vers la production de propène, à l'instar du matériau parent qu'est l'alumine gamma, ainsi que l'atteste la Figure III-7-(b), qui est caractéristique de toute la série d'échantillons calcinés à 650 °C THZn40 compris. Le produit de déshydrogénation, l'acétone, est formé en quantités négligeables.

ii- Echantillons calcinés à 500 °C

Les conversions et sélectivités des échantillons THZn20 calcinés à 650 et 500°C, notés respectivement THZn20-c650 et THZn20-c500 dans la suite, sont comparées sur la Figure III-7 (plus généralement, la série des échantillons calcinés à 500 °C est notée THZnX-c500).

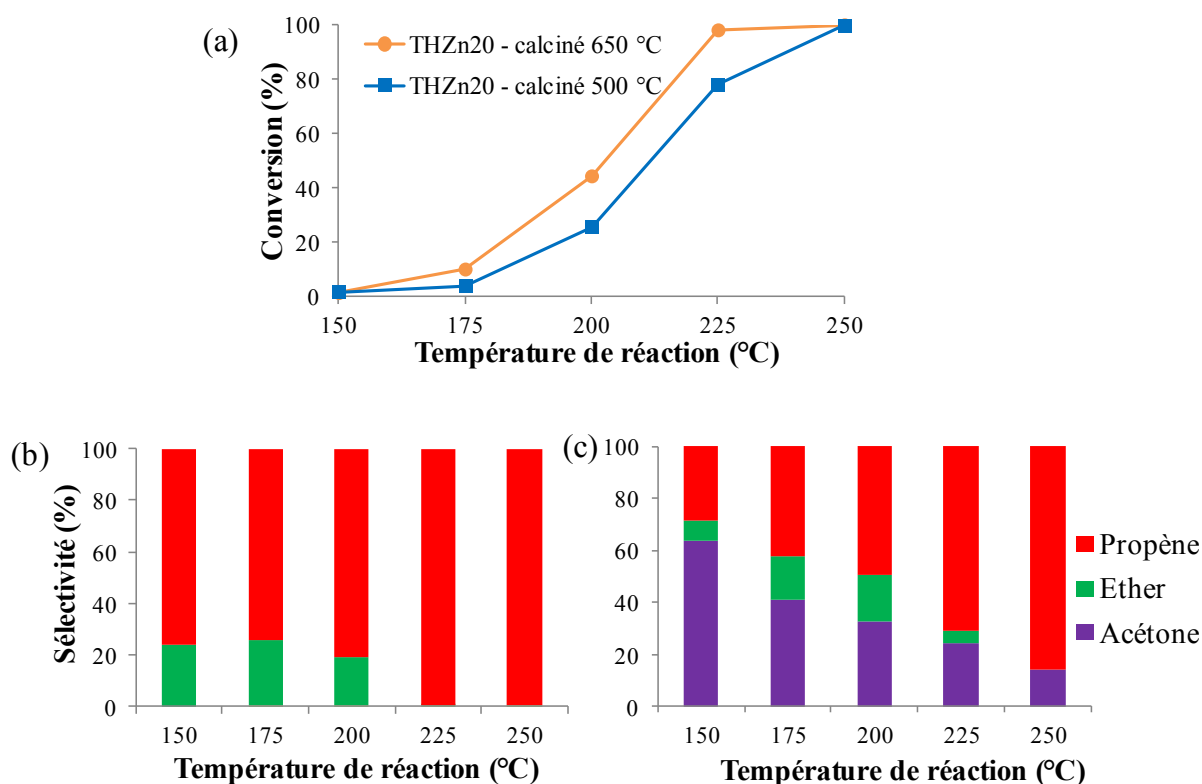


Figure III-7 : (a) Conversion des échantillons THZn20-c650 et THZn20-c500 ; et sélectivités de THZn20-c650 (b) et THZn20-c500 (c). $m_{\text{cata}} = 100 \text{ mg}$, débit $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $P_{\text{iPOH}_0} = 3,0 \text{ kPa}$.

La conversion de l'échantillon THZn20-c500 est inférieure à celle de son homologue calciné à 650 °C (à 200 °C : 26 contre 44 %), mais il présente en revanche une sélectivité marquée pour l'acétone – avec des rendements allant jusqu'à 20 % à 225 °C. Cette tendance se retrouve sur les échantillons aux autres teneurs en zinc, le rendement en acétone augmentant avec la teneur en zinc.

Afin d'expliquer la variation de la sélectivité avec la température de calcination, diverses caractérisations ont été entreprises. Notons ici qu'il a été vérifié que la suppression de l'étape de séchage dans la préparation a peu d'influence sur les résultats catalytiques, et que la température de calcination semble avoir le rôle prédominant.

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés pour la série d'échantillons calcinés à 500 °C (*cf.* Figure A3 en Annexes). Les mêmes observations peuvent être faites que dans le cas de la méthode de préparation à 650 °C (Figure III-4), à ceci près que les pics de l'oxyde de zinc apparaissent également pour THZn15-c500, et que les pics relatifs à l'aluminate de zinc sont moins marqués. La Figure III-8 affiche cette différence en comparant pour une teneur en zinc donnée (20 %) les diffractogrammes des deux séries d'échantillon.

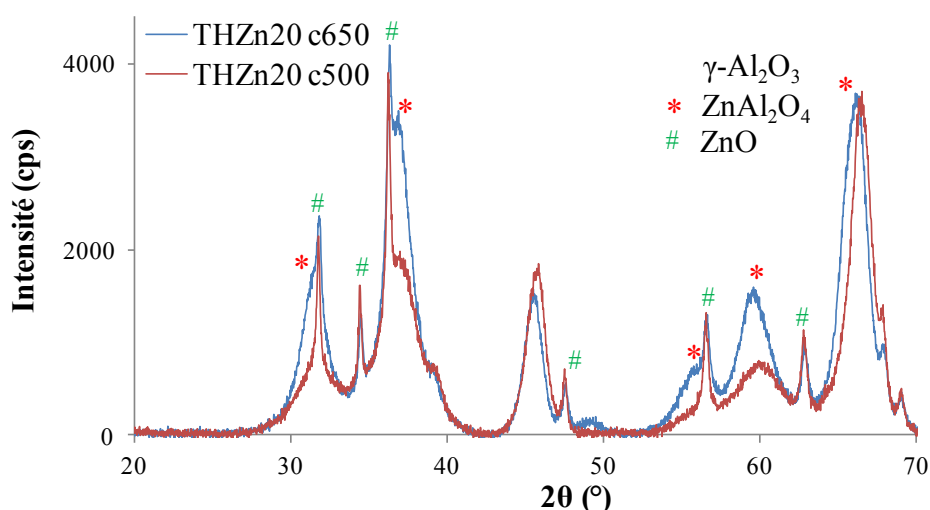


Figure III-8 : Diffractogrammes comparés des échantillons THZn20-c650 et THZn20-c500.

L'utilisation de la formule de Scherrer sur les pics de l'oxyde de zinc dans les deux cas permet de déterminer que la taille des particules de ZnO est plus élevée pour l'échantillon calciné à basse température (36 nm contre 28 nm pour l'échantillon calciné à 650 °C). La présence d'une plus grande quantité d'oxyde de zinc dans l'échantillon calciné à 500 °C est confirmée par le spectre UV-visible de cet échantillon (non reporté). Néanmoins, aucun de ces matériaux n'affiche dans cette technique une allure de spectre analogue à celle de l'aluminate de zinc massique ZnAl₂O₄.

Le phénomène de diffusion du zinc dans la structure de l'alumine est ainsi moins marqué dans le cas d'une calcination à basse température. Le zinc serait donc plutôt présent dans la

porosité de l'alumine, en partie sous forme d'oxyde de zinc cristallin, et la formation d'aluminate de zinc serait favorisée à plus haute température de calcination. Cependant, la simple présence d'oxyde de zinc dans l'échantillon ne saurait expliquer la sélectivité plus élevée pour la déshydrogénation, comme le suggèrent Pepe et coll.⁷ En effet, dans l'échantillon THZn40 calciné à 650 °C, très chargé en oxyde de zinc, la sélectivité pour la déshydrogénation est très faible. La différence de comportement peut être attribuée à une dispersion différente de l'oxyde de zinc dans les échantillons, due aux températures de calcination différentes. On peut également proposer qu'une espèce amorphe du zinc – oxyde ou aluminate – présente dans la porosité, et non détectée jusqu'ici, est responsable de la réactivité vers l'acétone.

Enfin, un traitement « doux » similaire (calcination à 500 °C) a été appliqué aux aluminates dopés au sodium. Une augmentation de la sélectivité en acétone n'a pas pu être observée dans ce cas.

c- Nature de la phase active

A ce stade, trois hypothèses peuvent être faites concernant la phase active dans la formation d'acétone observée sur la série d'échantillon THZnX-c500 :

- Une phase de type aluminate de zinc ;
- Une phase de type oxyde de zinc ZnO ;
- Une phase amorphe non identifiée.

A titre de comparaison, des matériaux de référence correspondant aux deux premières hypothèses ont été étudiés séparément.

i- Aluminate de zinc

La réactivité d'un matériau de type aluminate de zinc massique, préparé à l'IFPEN selon la procédure décrite au II-1-1-c- (surface spécifique : $93 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), a également été étudiée à titre comparatif (diffractogramme JCPDS 00-0005-0669, voir Figure A4 en Annexes). La sélectivité est présentée sur la Figure III-9-(a).

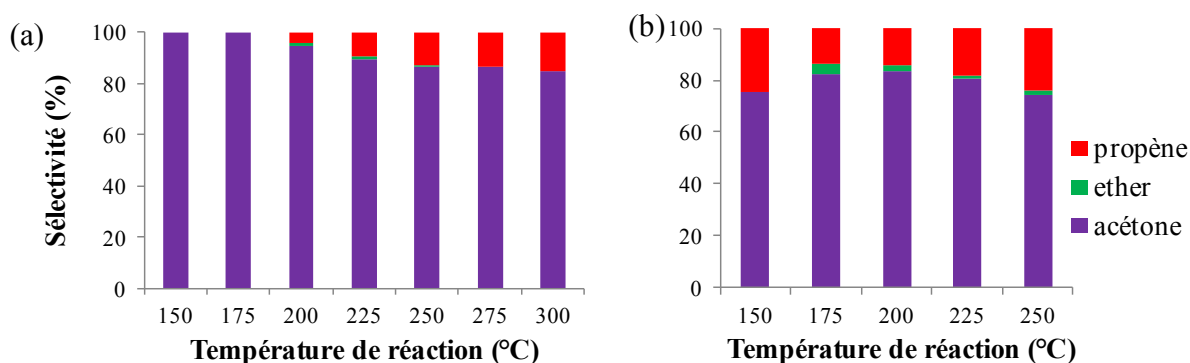


Figure III-9 : Evolution de la sélectivité en fonction de la température de réaction (a) Aluminate de zinc ZnAl_2O_4 (b) Oxyde de zinc ZnO . $m_{\text{cata}} = 100 \text{ mg}$ (ZnAl_2O_4) ou 200 mg (ZnO), débit 40 ml.min^{-1} , $P_{\text{iPOH}_0} = 3,0 \text{ kPa}$.

L'aluminate de zinc préparé selon cette méthode affiche une activité essentiellement déshydrogénante, avec des conversions supérieures à 10 % à partir de 225 °C, et avec des sélectivités en acétone supérieures à 80 % sur l'ensemble de la gamme de température étudiée. L'élévation de la température de réaction entraîne une hausse de la sélectivité en propène, à l'instar de ce qui est observé avec les matériaux de la série THZnX-c500 .

Tableau III-5 : Distribution et déplacement chimique des atomes d'aluminium dans les matériaux alumine gamma et aluminate de zinc.

Matériau	δ_{Oh} (ppm)	δ_{Td} (ppm)	% Al Oh	% Al Td
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8,7	65,9	67	33
ZnAl_2O_4	11,0	67,9	88	12

Les distributions des atomes d'aluminium dans l'aluminate de zinc et dans l'alumine gamma ont été analysées par spectroscopie RMN de l'aluminium ^{27}Al par rotation à l'angle magique (MAS ^{27}Al RMN). Deux pics sont observés pour chacun de ces matériaux, caractérisant les atomes d'aluminium en coordination tétraédrique (vers 60 ppm) et en coordination octaédrique (vers 0 ppm). Les déplacements chimiques et une estimation des proportions d'aluminium dans chaque géométrie, issue de l'intégration des pics RMN, sont présentés dans le Tableau III-5 pour chaque matériau. Il apparaît que les répartitions de l'aluminium dans l'aluminate de zinc et dans l'alumine gamma, matériau précurseur des catalyseurs des séries THZnX , sont très différentes : l'alumine gamma présente un tiers des

atomes d'aluminium en coordination tétraédrique, tandis que l'aluminate en comprend 12 % ; on peut écrire une formule pour ce dernier composé en tant que spinelle direct, avec un pourcentage a d'inversion, comme l'ont proposé Li et coll.⁸ : $(\text{Zn}_{1-a}\text{Al}_a)[\text{Zn}_a\text{Al}_{2-a}]\text{O}_4$, avec $a = 0,24$. Le terme entre parenthèses indique les atomes en coordination tétraédrique, principalement le zinc en l'occurrence, tandis que le terme entre crochets désigne les atomes en coordination octaédrique.

ii- Oxyde de zinc

Un échantillon d'oxyde de zinc a été préparé par calcination d'un carbonate de zinc (Fluka) à 500 °C pendant 2 h. On obtient un matériau de surface spécifique 22 m².g⁻¹. Son diffractogramme de rayons X ne présente que les pics correspondant à la phase cristalline ZnO. Son activité vis-à-vis de l'isopropanol est montrée sur la Figure III-9-(b). L'oxyde de zinc permet de catalyser la réaction de déshydrogénation, avec des sélectivités pour l'acétone supérieures à 70 % sur l'ensemble de la gamme de température (150 à 250 °C). La conversion à ces températures est relativement faible, en partie en raison d'une surface spécifique faible. L'activité intrinsèque calculée à 200 °C est de 6,0·10⁻³ μmol.m⁻².s⁻¹, contre 4,4·10⁻² pour l'alumine gamma, mais elle est du même ordre de grandeur que celle de l'aluminate de zinc (6,1·10⁻³ μmol.m⁻².s⁻¹).

d- Discussion

On retiendra les points suivants de cette série de résultats :

- La réactivité de l'isopropanol sur les matériaux à base d'alumine dopée au zinc dépend notablement des conditions de préparation : un traitement thermique « dur » (calcination à 650 °C) oriente la sélectivité vers les réactions de déshydratation, tout en augmentant légèrement l'activité spécifique. Un traitement « doux » (calcination à 500 °C) oriente à l'inverse la sélectivité vers le produit de déshydrogénation. L'activité spécifique est abaissée.
- La différence entre les matériaux issus de ces deux traitements est essentiellement structurelle : le traitement doux préserve l'oxyde de zinc, tandis que le traitement dur entraîne la formation d'une phase de type aluminate.

- La phase de type aluminat de zinc formée par le traitement « dur » des échantillons THZnX diffère, en termes de structure électronique et de réactivité, de l'aluminat de zinc massique fourni par l'IFPEN.
- Aluminat de zinc massique comme oxyde de zinc sont à même de catalyser la réaction de déshydrogénation, avec des conversions intrinsèques proches.

L'hypothèse la plus probable à ce stade pour expliquer l'activité des aluminés dopés présentant une activité déshydrogénante semble être l'intervention de petits domaines amorphes d'aluminat de zinc ou de petits cristallites d'oxyde de zinc non détectés par DRX, qui diffusent dans l'alumine lorsqu'ils subissent un traitement thermique « dur » (650 °C). Une étude cinétique visant à élucider ce point est en cours au moment du dépôt du manuscrit (stage de Master 2 d'Antoine Bach).

III-3-4- Silice-alumine amorphe (ASA)

La conversion de l'isopropanol sur un échantillon de silice-alumine amorphe (S.S.A. = 220 m².g⁻¹) préparé à l'IFPEN par dépôt de précurseurs (TEOS) en surface d'un échantillon d'alumine gamma a été étudiée. La silice-alumine amorphe affiche des niveaux de conversion par unité de surface semblable à ceux de l'alumine gamma. Cependant, la sélectivité est très largement favorable à la formation de propène, la formation de diisopropyléther étant très minoritaire dans ce cas (sélectivité observée de l'ordre de 3 %). La formation d'acétone n'est pas observée avec ce solide.

Notons ici que contrairement à l'alumine gamma, la silice-alumine se désactive notablement lors de la mise sous condition de réaction (environ 7 heures), et le régime permanent est obtenu après avoir laissé le solide sous réaction pendant la nuit. En revanche, une fois le régime permanent établi, un changement de condition de réaction engendre un nouveau régime permanent obtenu très rapidement (moins de 15 minutes). Une étude cinétique a été menée sur ce catalyseur. Les résultats ne sont pas reportés dans ce manuscrit, mais feront l'objet d'un rapport dédié.

III-4- Conclusions

Cette étude préliminaire permet d'évaluer les performances catalytiques des matériaux à base d'alumine, et en particulier leurs sélectivités respectives. En plus de l'alumine γ pure, les allotropes δ et θ ont été étudiés, ainsi que des échantillons d'alumine dopés au sodium ou au zinc. Enfin, un échantillon de silice-alumine amorphe fourni par l'IFPEN a été évalué.

A l'exception notable du dopage par le zinc, ces matériaux présentent tous une sélectivité uniquement orientée vers la formation des produits de déshydratation. Dans la plupart des cas, le diisopropyléther et le propène sont obtenus conjointement, l'alcène étant le produit majoritaire. La silice-alumine amorphe, quant à elle, ne permet de former que l'alcène, avec une activité intrinsèque comparable à celle de l'alumine gamma.

Le cas des solides contenant du zinc est particulier, et la sélectivité observée semble dépendre notablement des conditions de préparation du matériau catalytique. L'étude préliminaire n'a pas permis de déterminer clairement quelle était la phase active dans les cas où la formation d'acétone est observée, même si le comportement catalytique des matériaux dopés est proche de celui de matériaux massiques tels que ZnO ou l'aluminate de zinc. Une étude par modélisation moléculaire n'a pas été engagée pour de tels systèmes, dans la mesure où des modèles permettant de décrire la surface de ces solides par des approches de type GGA sont en cours de recherche actuellement, mais ne connaissent pas de traitement satisfaisants à ce jour. L'approche mixte expérimentale et théorique n'a donc pas été poursuivie pour ces matériaux. En revanche, l'étude cinétique expérimentale de leur réactivité est en cours à la date du dépôt de ce manuscrit (stage M2 Antoine Bach).

Les échantillons d'alumine pure (γ , δ et θ) et d'alumine dopée au sodium semblent quant à eux présenter une réactivité proche, et des modèles de surface existent pour certains d'entre eux. L'étude s'est donc concentrée principalement sur la réactivité de ces matériaux, et principalement de l'alumine γ elle-même, ce qui fait l'objet des chapitres suivants.

La silice-alumine amorphe fait également l'objet d'un développement dans l'approche mixte expérimentale et théorique – des modèles de surface existant dans la littérature pour ce type de solide.^{9,10} Ces résultats ne sont pas reportés dans ce manuscrit, mais feront l'objet d'un rapport dédié ultérieurement.

III-5- Références

- (1) NIST Chemistry WebBook - consulté en février 2014
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- (2) Kwak, J. H.; Rousseau, R.; Mei, D.; Peden, C. H. F.; Szanyi, J. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1557–1561.
- (3) CHEMKIN-PRO 15131, Reaction Design, San Diego, 2013.
- (4) Srinivasan, S.; Narayanan, C. R.; Biaglow, A.; Gorte, R.; Datye, A. K. *Appl. Catal. A* **1995**, *132*, 271–287.
- (5) Strohmeier, B. R.; Hercules, D. M. *J. Catal.* **1984**, *86*, 266–279.
- (6) Matyshak, V. A.; Berezina, L. A.; Sil'chenkova, O. N.; Tret'yakov, V. F.; Lin, G. I.; Rozovskii, A. Y. *Kinet. Catal.* **2009**, *50*, 111–121.
- (7) Pepe, F.; Angeletti, C.; De Rossi, S. *J. Catal.* **1989**, *118*, 1–9.
- (8) Zou, L.; Li, F.; Xiang, X.; Evans, D.; Duan, X. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5852–5859.
- (9) Chizallet, C.; Raybaud, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 2891–2893.
- (10) Chizallet, C.; Raybaud, P. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 105–108.

Chapitre IV - Etude de l'adsorption de l'isopropanol sur l'alumine γ

“In general, we should look upon the surface of a catalyst as consisting of a checkerboard in which some of the spaces are vacant, while others are filled with atoms or molecules.”

Irving Langmuir, *Transactions of the Faraday Society*, 1922

Ce chapitre présente l'étude de l'adsorption de l'isopropanol sur la surface de l'alumine γ . Nous chercherons à identifier les modes d'adsorption les plus favorables et les plus susceptibles d'être rencontrés dans les conditions de la réaction catalytique.

Le problème a été examiné sous l'angle expérimental et sous l'angle théorique. Les modifications des signatures spectroscopiques infrarouge de l'alcool provoquées par son adsorption sur la surface sont étudiées par spectroscopie en transmission et en réflexion diffuse. En parallèle, la modélisation moléculaire est mise en œuvre pour évaluer la stabilité des différents modes d'adsorption possibles, sur les surfaces cristallines les plus abondantes de l'alumine γ . Des calculs de fréquences de vibration sont réalisés sur ces modèles pour tenter d'expliquer les résultats observés expérimentalement.

IV-1- Spectroscopie I.R

Note : tous les spectres présentés sont des spectres en absorbance.

IV-1-1- Isopropanol en phase gaz

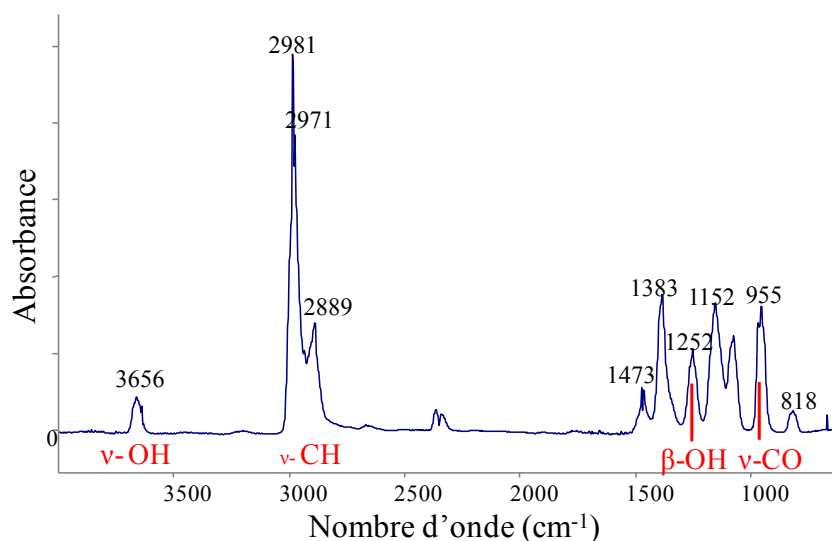


Figure IV-1 : Spectre FTIR de l'isopropanol en phase gazeuse (pression 1 Torr).

Le spectre FTIR de l'isopropanol en phase gazeuse est présenté sur la Figure IV-1. On y retrouve les principales bandes des groupements caractéristiques : à 3656 cm^{-1} , vibration d'élongation O-H, un massif compris entre 3000 et 2850 cm^{-1} , avec les principaux maxima à 2981 , 2971 et 2889 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation C-H, et les massifs à 1252 et 955 cm^{-1} attribués respectivement aux vibrations de déformation O-H (β -OH) et d'élongation C-O (ν -CO). Les autres bandes comprises entre 1500 et 800 cm^{-1} sont des bandes de vibration d'ensemble de la molécule, et il est difficile de les attribuer à un groupement en particulier.

IV-1-2- Solides

a- Alumine γ

Le spectre de l'alumine γ , prétraitée à 450 °C sous flux d'argon pendant 3 h, est reproduit sur la Figure IV-2. Le spectre étendu (Figure IV-2-a) révèle deux caractéristiques spectroscopiques principales : les bandes de structure de l'alumine, qui apparaissent à partir de 1200 cm^{-1} environ, et la zone des bandes de vibration d'élongation des groupements OH de surface, qui forment un massif entre 3900 et 3200 cm^{-1} . La Figure IV-2-b montre que ce massif se compose de bandes relativement bien définies, dont les principaux maxima sont situés à 3790, 3771, 3730, 3688, 3630 et 3570 cm^{-1} . Le massif s'élargit vers les plus faibles nombres d'onde, ce qui est communément attribué à la présence de groupements hydroxyles en interaction de type liaison hydrogène les uns avec les autres. L'attribution des bandes des groupements O-H a été discutée par Digne et coll.¹ (cf. I-3-1-) à partir de résultats de modélisation moléculaire. La bande à 3790 cm^{-1} est attribuée à des groupements $\mu_1\text{-OH-Al}_{\text{IV}}$ situés sur les facettes (110) de l'alumine, tandis que la bande à 3771 cm^{-1} est attribuée à des groupements de type $\mu_1\text{-OH-Al}_{\text{VI}}$ que l'on retrouve sur la surface (100) partiellement hydratée, la bande à 3730 cm^{-1} à des $\mu_1\text{-OH-Al}_{\text{V}}$ de la surface (110), et les bandes à 3688, 3629 et 3570 cm^{-1} à des hydroxyles pontants ($\mu_2\text{-OH}$) ou tricoordinés ($\mu_3\text{-OH}$) respectivement, que l'on trouve également sur la surface (110) partiellement hydratée.

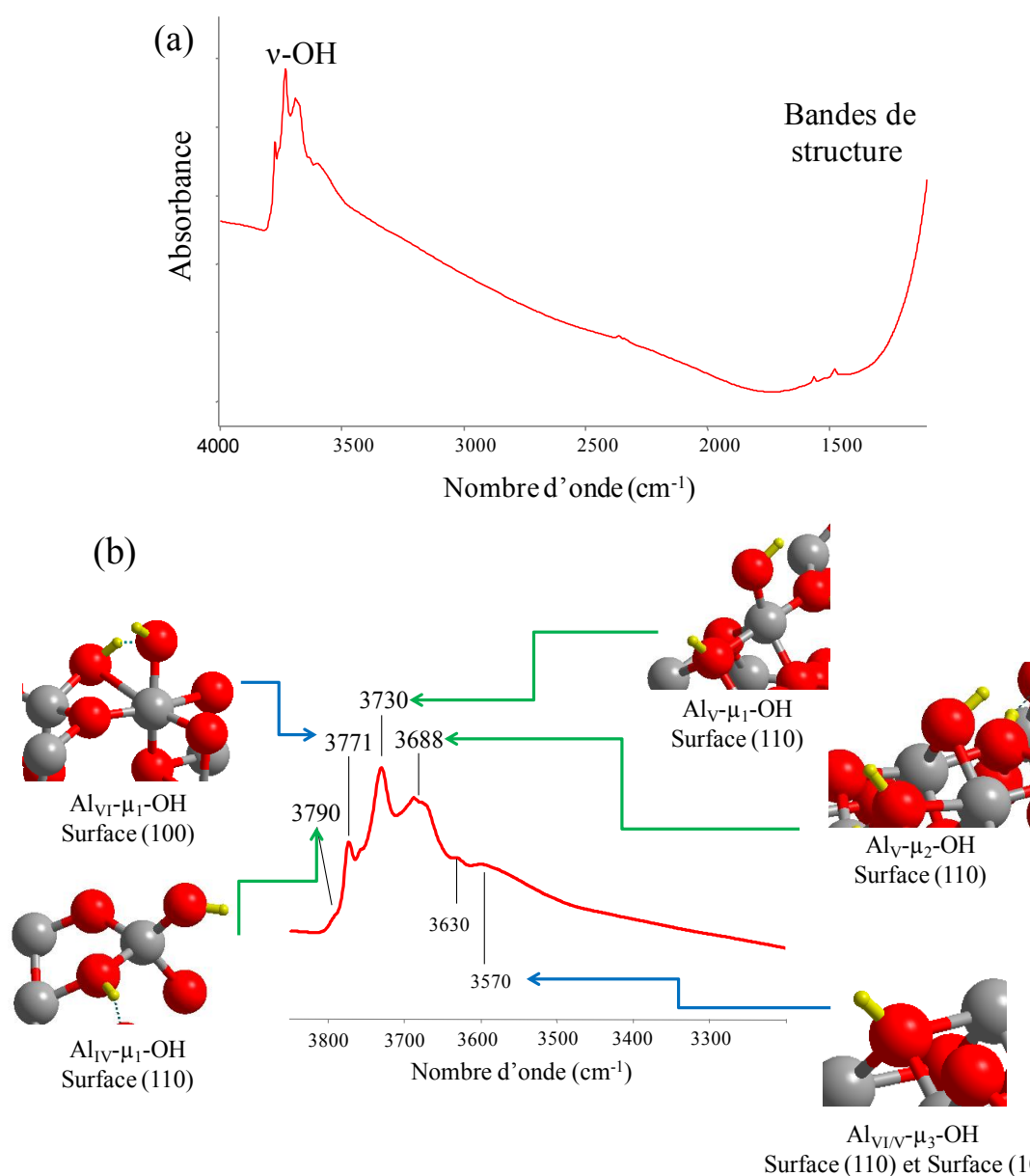


Figure IV-2 : Spectre FTIR d'une pastille d'alumine γ (prétraitée 3h à 450 °C sous argon) enregistré à température ambiante. (a) spectre étendu (b) agrandissement de la zone des groupements O-H de surface ; les attributions des différentes bandes aux groupements OH présents sur les surfaces (100) et (110) proposées par Digne et coll. ainsi que les modèles moléculaires correspondants sont indiqués.¹ Gris : aluminium ; rouge : oxygène ; jaune : hydrogène.

D'après les résultats de modélisation moléculaire prévoyant le taux d'hydroxylation des différentes faces de l'alumine en fonction de la température réalisés par Raybaud et coll.,² et présentés en Figure I-12, un traitement à 450 °C sous atmosphère anhydre devrait laisser la surface (100) totalement déshydratée, et la surface (110) partiellement hydratée. Ainsi,

certaines groupements hydroxyle observés ne devraient pas exister (μ_1 -OH-Al_{VI} sur (100) par exemple).

On doit donc supposer

- que pour des raisons cinétiques, certains groupements hydroxyles ne sont pas éliminés par le traitement thermique imposé ;
- et/ou qu'il y a réhydratation partielle de l'alumine lors de la remise à température ambiante sous vide avant l'enregistrement du spectre.

La spectroscopie DRIFTS permet l'observation de la surface au cours du traitement thermique (Annexe A7-2-). Les résultats semblent indiquer qu'à 450 °C, les bandes situées vers 3770 et 3730 cm⁻¹ existent bien et sont peu modifiées par un retour à 200 °C. Même si les conditions sont différentes des conditions de manipulation FTIR, ces résultats tendent toutefois à favoriser la première de ces deux hypothèses.

Par ailleurs, des travaux menés récemment à IFPEN remettent en question ces attributions en proposant d'attribuer la bande à 3770 cm⁻¹ à des groupements μ_1 -OH présents sur la surface minoritaire (111) (travaux de thèse de Régis Koerin³), ce qui pourrait aussi expliquer la persistance de ces bandes dans le spectre après prétraitement.

b- Alumine delta

La formation de l'alumine δ est considérée comme résultant du frittage des particules d'alumine γ vers 800 °C selon les faces latérales des particules d'alumine (100) et (111).⁴ La transition $\gamma \rightarrow \delta$ voit donc disparaître ces facettes latérales au profit des facettes basales (110).

Le spectre infrarouge en transmission de la région des bandes de vibration d'élongation OH d'un échantillon d'alumine delta enregistré dans les mêmes conditions que pour l'alumine γ est présenté sur la Figure IV-3-(a). Les mêmes bandes que sur l'alumine γ sont observées. La principale différence réside dans la bande à 3772 cm⁻¹, qui est relativement moins intense dans le spectre de l'alumine δ . Cette bande est attribuée à des groupements hydroxyles présents sur les facettes latérales de l'alumine γ (100)¹ ou (111).³ La diminution de l'intensité de la bande à 3772 cm⁻¹ par rapport à l'alumine γ est donc en accord avec la disparition des facettes latérales de l'alumine.

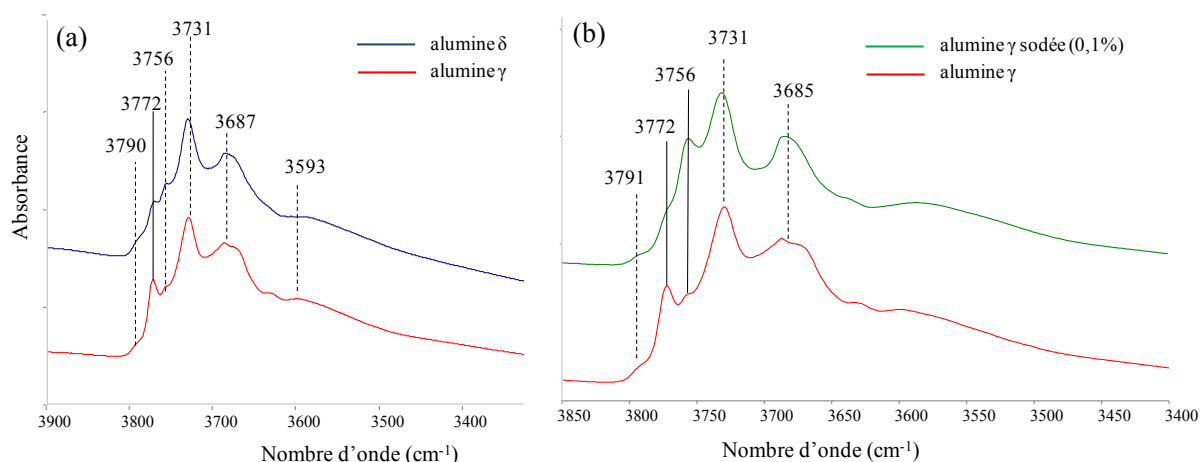


Figure IV-3 : Spectres FTIR de la région des OH (a) de l'alumine δ (b) de l'alumine γ empoisonnée au sodium (0,1 %, précurseur NaNO_3). Les spectres sont comparés à celui de l'alumine γ pure (normalisés par rapport à la bande à 3731 cm^{-1}). Les échantillons sont prétraités dans les mêmes conditions.

c- Alumine sodée

Le spectre de l'alumine γ modifiée par dépôt de sodium (0,1 %, précurseur NaNO_3) est présenté sur la Figure IV-3-(b). Deux différences apparaissent avec l'alumine γ pure : l'intensité relative des bandes des $\mu_1\text{-OH}$ à 3791 et 3772 cm^{-1} diminue, alors que l'intensité de la bande à 3756 cm^{-1} est augmentée. Ceci est en accord avec les observations expérimentales de la littérature.⁵⁻⁷ Digne et coll.⁷ attribuent la croissance de la bande à 3756 cm^{-1} à la formation de complexes de sphère interne autour du sodium impliquant différents types de groupements hydroxyles ($\mu_1\text{-OH}$, $\mu_3\text{-O}$ et $\mu_2\text{-O}$) tandis que la baisse de la bande à 3772 cm^{-1} est liée à la perturbation des groupes hydroxyles $\mu_1\text{-OH}$ par la proximité des atomes de sodium.

IV-1-3- Interaction de l'isopropanol avec l'alumine gamma

a- Adsorption

L'adsorption de l'isopropanol sur alumine gamma a été réalisée en injectant dans la cellule I.R. des incréments d'alcool gazeux, selon la procédure décrite au paragraphe II-1-4-a-. L'aire totale du massif des bandes de vibrations d'élongation C-H est proportionnelle à la quantité d'alcool introduit dans la cellule FTIR comme on peut le constater sur la Figure A13 en Annexe (section A7-). En première approximation, et en supposant que l'intégralité de

l'alcool introduit dans la cellule est adsorbé sur l'alumine, on peut utiliser cette aire pour estimer la densité surfacique. Ainsi, celle-ci varie entre 0,03 et 4,50 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ au cours de l'expérience (soit 0,02 et 3,00 iPrOH.nm⁻²), intervalle qui inclut la valeur de recouvrement employée dans les calculs quantiques.

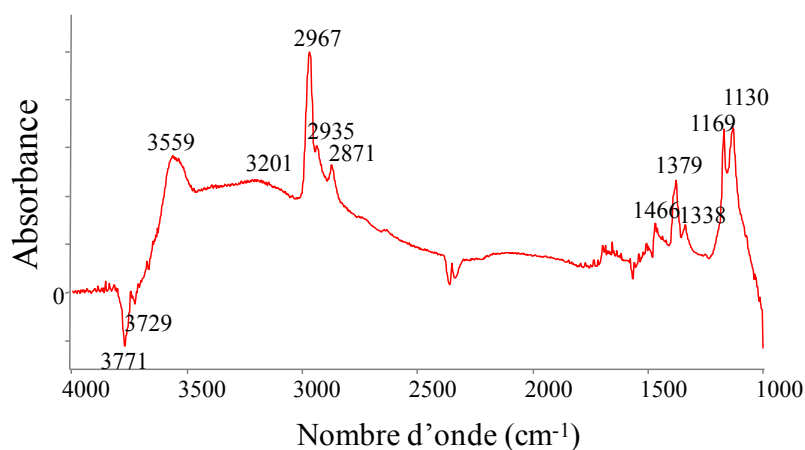


Figure IV-4 : Spectre différence après adsorption de l'isopropanol sur alumine gamma à température ambiante, premier incrément (soit 0,03 $\mu\text{mol.m}^{-2}$, *i.e.* 0,02 molécules.nm⁻²).

Les modifications du spectre de l'alumine après le premier incrément sont exposées sur la Figure IV-4 (spectres différence). Notons d'ores et déjà qu'en raison de la présence des bandes de structure de l'alumine, les spectres en différence ne sont pas exploitables au-dessous de 1000 cm^{-1} . On remarque l'apparition d'un certain nombre de bandes positives, qui correspondent principalement aux espèces adsorbées, conjointement à la diminution de l'intensité d'autres bandes qui traduit la perturbation de groupements de surface de l'alumine (bandes négatives). Parmi les bandes relatives à l'isopropanol, on recense :

- Le massif des bandes de vibration d'élongation C-H entre 3000 et 2850 cm^{-1} . Il présente trois maxima, situés à 2967, 2935 et 2871 cm^{-1} . Par rapport à l'espèce en phase gaz, ce massif a donc subi un déplacement bathochrome d'environ 10 à 17 cm^{-1} .
- Les bandes de structure, entre 1500 et 1000 cm^{-1} . Si les massifs sont dans l'ensemble peu perturbés par rapport à son équivalent en phase gaz, on note néanmoins la disparition à 1250 cm^{-1} des bandes de vibration de déformation C-O-H. La bande de vibration d'élongation C-O quant à elle n'est pas

accessible dans ces conditions, puisqu'elle apparaît à des nombres d'onde inférieurs à 1000 cm^{-1} .

Des modifications apparaissent aussi dans la région des bandes de vibrations d'élongation O-H située entre 3900 et 3000 cm^{-1} :

- La bande à 3771 cm^{-1} apparaît en négatif, ainsi que, dans une moindre mesure, celle à 3730 cm^{-1} . Ceci traduit la perturbation de certains groupes hydroxyle μ_1 -OH, comme discuté dans les paragraphes suivants.
- Une bande apparaît à 3559 cm^{-1} . Les attributions de Digne et coll.¹ suggèrent qu'il s'agit de groupements de type μ_3 -OH, qui peuvent exister sur les faces (100) et (110).
- Une bande très large apparaît, centrée sur 3200 cm^{-1} , que l'on peut attribuer à la formation d'un réseau de liaisons hydrogène.

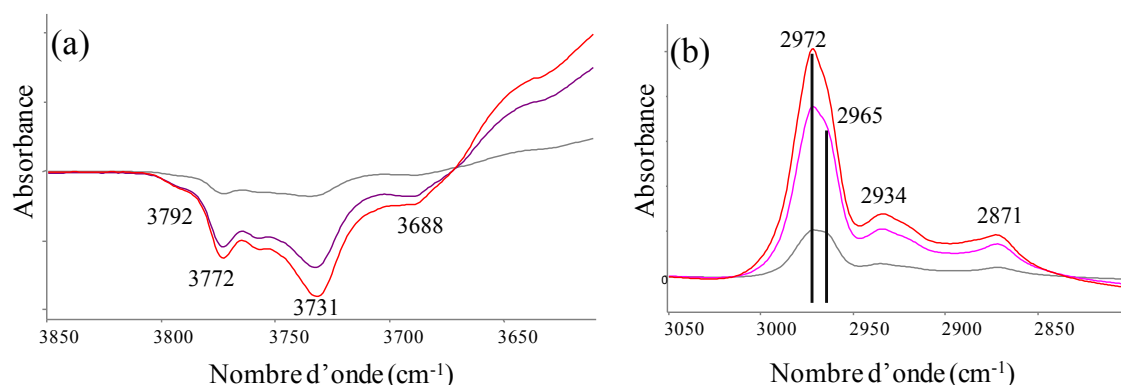


Figure IV-5 : Evolution des zones entre (a) 3900 et 3600 cm^{-1} – vibrations O-H (b) 3050 et 2800 cm^{-1} – vibrations C-H – avec l'augmentation du recouvrement en alcool à $0,91$ (gris), $3,2$ (violet) et $4,5\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ (saturé, en rouge) (spectres différence).

L'augmentation du taux de recouvrement en isopropanol n'engendre pas de modification significative du spectre des espèces adsorbées jusqu'à un recouvrement estimé à environ $0,7\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ ($0,42\text{ molécules.nm}^{-2}$) : l'intensité des bandes C-H croît proportionnellement à la quantité d'alcool injectée dans la cellule, de même que les bandes situées entre 1500 et 1000 cm^{-1} . La bande à 3559 cm^{-1} se comporte qualitativement de la même manière. Au-delà de ce recouvrement, la bande à 3730 cm^{-1} se trouve perturbée de manière plus intense que la bande à 3771 cm^{-1} (Figure IV-5-(a)), tandis que le massif des bandes de vibration d'élongation

C-H se déplace légèrement vers les hauts nombres d'ondes (Figure IV-5-(b)), se rapprochant de l'allure du massif en phase gazeuse. Par ailleurs, la bande large centrée à 3200 cm^{-1} devient également de plus en plus intense. La saturation intervient pour un recouvrement d'environ $4,5\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ ($3,0\text{ molécules.nm}^{-2}$, spectre rouge sur la Figure IV-5). Les spectres bruts correspondant à cette série d'expérience sont présentés en Annexe A7-3-a-. On y observe que les bandes à hauts nombres d'onde (3770 et 3730 cm^{-1}) du massif des bandes de vibration d'élongation O-H sont presque totalement éteintes à partir d'environ $3,2\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$. On y remarque également un point isobestique vers 3650 cm^{-1} .

Les mêmes expériences réalisées avec l'alumine delta ou avec l'alumine γ dopée au sodium permettent de constater les mêmes tendances quant aux modifications des bandes liées à l'isopropanol. Pour l'alumine δ , les tendances constatées pour les variations des bandes des OH de surface sont similaires, à ceci près que la bande à 3732 cm^{-1} est affectée pour des recouvrements en isopropanol plus faibles. L'alumine sodée, quant à elle, voit essentiellement la bande à 3756 cm^{-1} touchée dès les plus faibles recouvrements en isopropanol, en lieu et place de la bande à 3772 cm^{-1} (voir Figure A17 à Figure A20 en Annexe section A7-3-).

b- Thermodésorption

La thermodésorption de l'isopropanol a été réalisée, d'abord à température ambiante sous vide secondaire (10^{-6} Torr), puis en chauffant l'échantillon à une température donnée (70 , 100 ou $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) pendant environ 10 minutes, toujours sous vide. Les spectres sont toujours enregistrés à température ambiante. Les quantités adsorbées sont estimées à partir de l'aire du massif des bandes de vibration d'élongation CH, en utilisant le même coefficient de proportionnalité que pour les expériences d'adsorption.

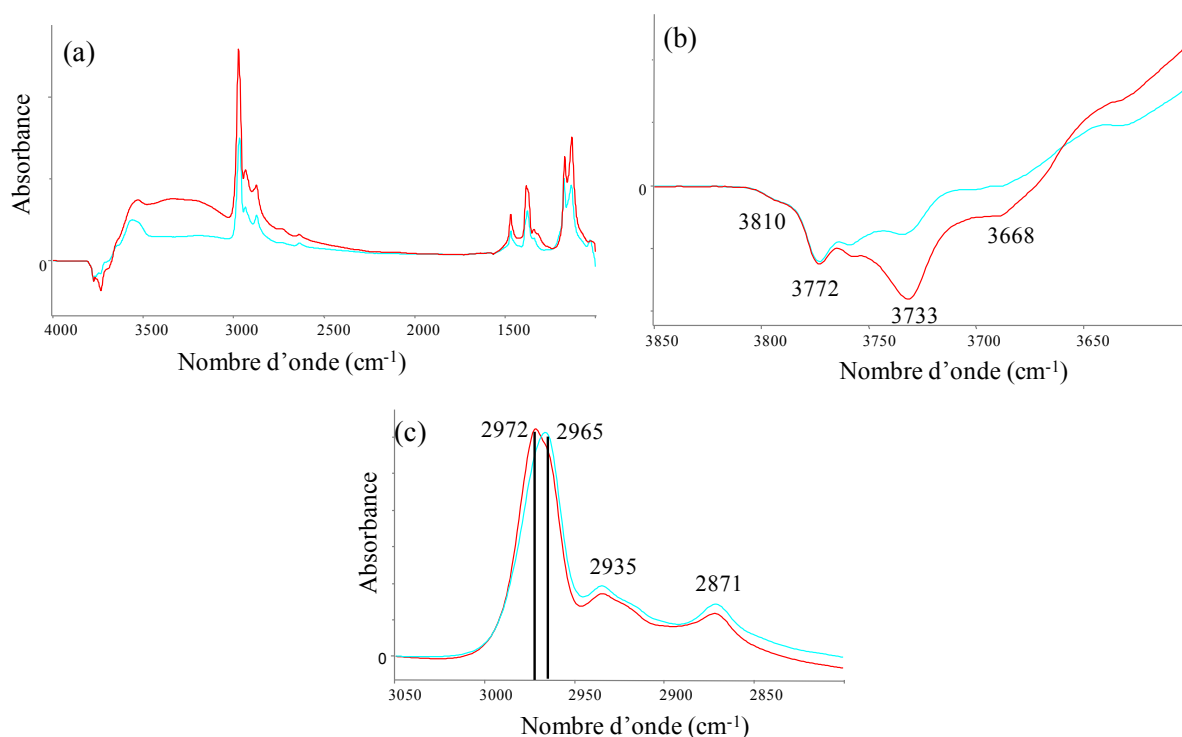


Figure IV-6 : Spectres différence de l'alcool adsorbé à saturation (rouge ; $4,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$) et après évacuation une nuit sous vide secondaire (à température ambiante, en cyan ; environ $2,7 \mu\text{mol.m}^{-2}$) (a) spectre étendu (b) zoom sur la zone des groupements OH (c) zoom sur la zone des vibrations C-H (les spectres sont normalisés).

La Figure IV-6 expose la comparaison entre les spectres de l'alcool adsorbé à saturation et après évacuation, une nuit à température ambiante sous vide. L'estimation des concentrations surfaciques (à partir de l'aire du massif des bandes C-H) indique que seulement environ un tiers de l'isopropanol adsorbé a été éliminé au cours de ce traitement. Comme on peut le voir sur la Figure IV-6-b, cette évacuation s'accompagne d'une restauration partielle de la bande à 3733 cm^{-1} , alors que la bande à 3772 cm^{-1} est inchangée. Le massif des bandes de vibration C-H subit une déformation et reprend la forme qu'il avait avant saturation (la contribution principale est située à 2965 cm^{-1}).

L'échantillon a ensuite subi plusieurs traitements thermiques sous évacuation. Le premier traitement thermique à $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 fois 10 minutes) n'a permis d'observer aucune modification significative de spectre, à l'inverse d'un traitement à $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure IV-7).

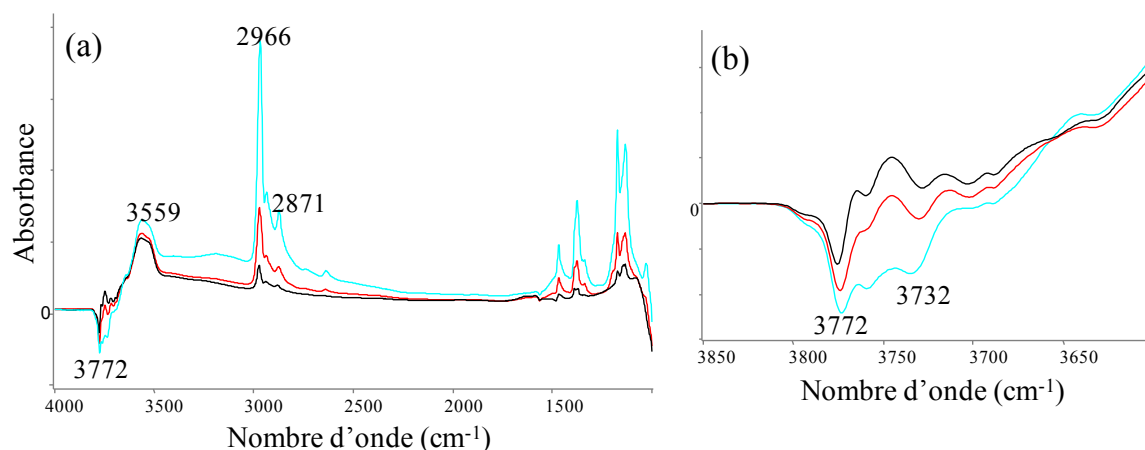


Figure IV-7 : Spectres différence après évacuation une nuit ($2,7 \mu\text{mol.m}^{-2}$, cyan), après traitement à 100°C pendant 10 minutes ($1,1 \mu\text{mol.m}^{-2}$, rouge) et 100°C pendant 40 minutes ($0,3 \mu\text{mol.m}^{-2}$, noir) (a) spectre étendu (b) agrandissement sur la région des OH.

Les principales observations sont les suivantes :

- Le massif des bandes de vibration d'élongation C-H voit sa forme peu modifiée. L'intensité totale en revanche est abaissée de près de 90 % par le traitement thermique (soit 93 % par rapport à la valeur à saturation), ce qui indique que l'alcool est fortement désorbé.
- Les bandes de structure de l'alcool adsorbé varient également dans des proportions similaires. Notons que de légères modifications qualitatives sont observées, mais étant donnée la complexité de ce massif, il sera délicat de les interpréter.
- Les bandes des OH sont globalement restaurées à mesure que l'alcool est désorbé. La bande à 3772 cm^{-1} reste tout de même sensiblement perturbée.
- Enfin, la bande à 3559 cm^{-1} reste globalement peu modifiée, qualitativement comme quantitativement.

c- Isopropanol deutéré : $\text{d}_1\text{-(CH}_3)_2\text{CDOH}$

Afin d'isoler la contribution de la bande d'élongation $\text{C}_\alpha\text{-H}$, qui est la plus susceptible d'être affectée par l'adsorption,^{8,9} de la contribution des groupements méthyle, de l'isopropanol deutéré à cette position a été utilisé comme sonde pour la même expérience.

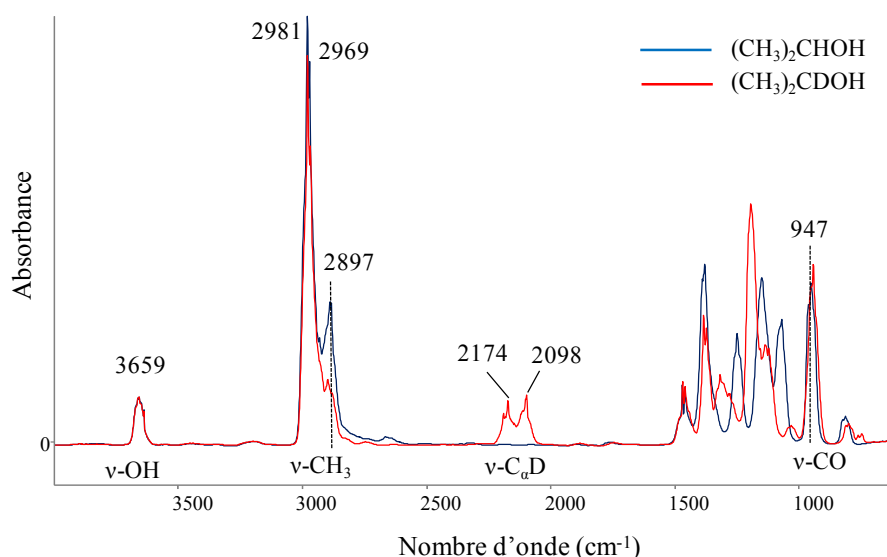


Figure IV-8 : Spectres superposés de l'isopropanol non-deuté $(CH_3)_2CHOH$ et deutéré en alpha $(CH_3)_2CDOH$, en phase gaz.

Le spectre de l'isopropanol deutéré en phase gaz est présenté sur la Figure IV-8, en sus du spectre de l'isopropanol non deutéré $(CH_3)_2CHOH$. Les bandes de vibration d'élongation OH et CO ne sont pas modifiées. En revanche, le massif des bandes de vibration d'élongation CH connaît quelques variations. Les bandes à 2981 et 2969 cm^{-1} restent inchangées, mais la bande à 2897 cm^{-1} diminue en intensité avec l'alcool deutéré, alors qu'un doublet apparaît à 2174 et 2098 cm^{-1} . Ceci correspond au déplacement de la bande de vibration d'élongation $C_{\alpha}-H$, dont le nombre d'onde est divisé par environ $\sqrt{2}$ lorsque l'hydrogène est remplacé par du deutérium. L'écartement entre les deux bandes du doublet vaut 76 cm^{-1} .

La présence d'un doublet peut sembler étonnante. Elle est attribuée par Dobrowolski et coll. à deux symétries différentes iso-énergétiques de l'isopropanol, chacune possédant une fréquence de vibration d'élongation $C_{\alpha}-D$ différente.¹⁰ Ce point est examiné à la section IV-2-

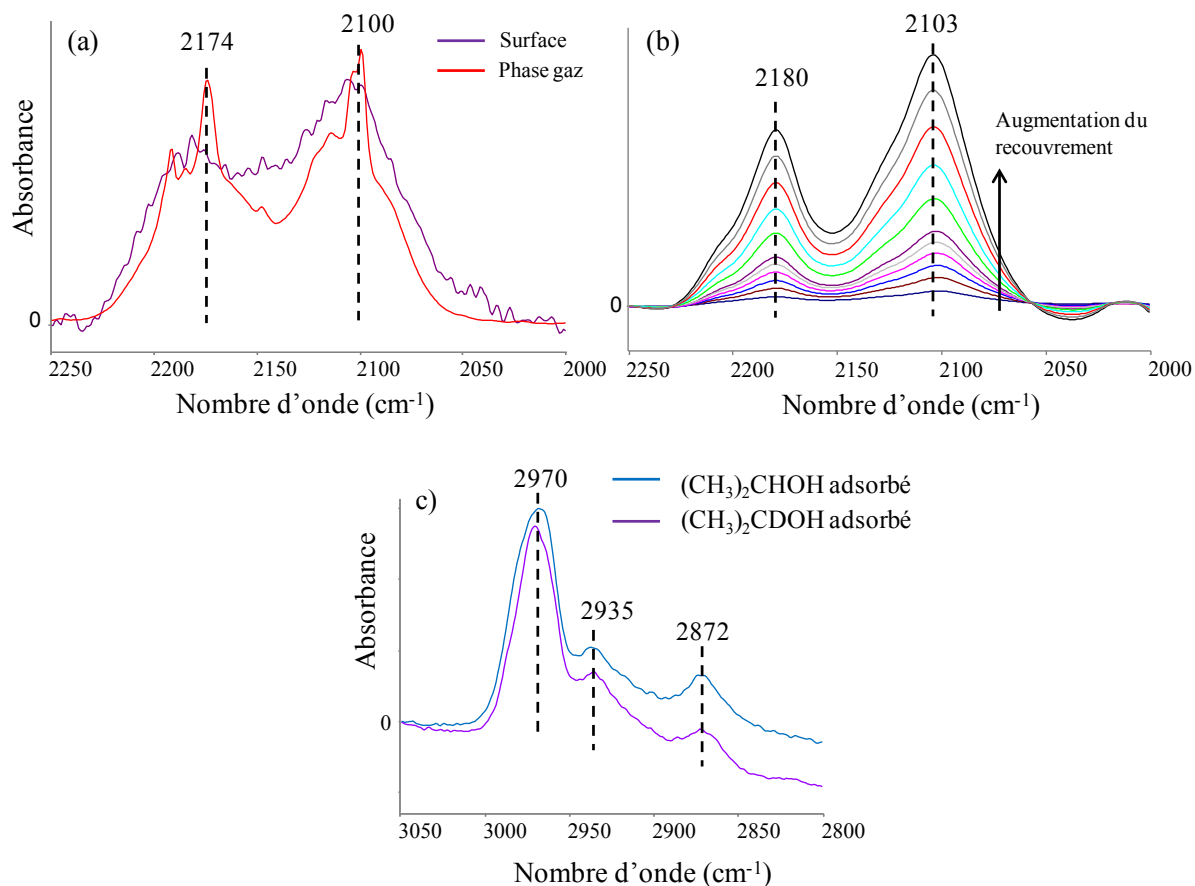


Figure IV-9 : Zone des bandes de vibration d'élongation $\text{C}_\alpha\text{-D}$ du spectre en différence (a) après adsorption d'un premier incrément d'isopropanol deutéré, comparé avec le spectre en phase gaz, (b) après plusieurs ajouts successifs (recouvrement estimé : de 0,15 à 2,7 $\mu\text{mol.m}^{-2}$). (c) Comparaison du massif des bandes de vibration d'élongation CH pour le premier incrément avec l'alcool deutéré (violet) et non-deutéré (bleu).

L'examen du doublet vers 2100 cm^{-1} au cours de l'adsorption de l'isopropanol sur la surface de l'alumine γ permet de distinguer l'effet de l'adsorption sur la fréquence de vibration de cette liaison $\text{C}_\alpha\text{-D}$ particulière. La zone du spectre correspondante enregistrée après le premier incrément est indiquée sur la Figure IV-9-(a). On ne distingue pas de déplacement notable des deux bandes du doublet par rapport à leur position en phase gaz. Les positions des bandes sont également conservées lorsque le recouvrement en isopropanol sur la surface augmente (Figure IV-9-(b)), avec un déplacement peu significatif vers les hauts nombres d'onde. Cette observation reste valide jusqu'à saturation de la surface. En parallèle,

le déplacement du massif des bandes d'élongation CH au cours de l'adsorption observé pour l'alcool non deutéré se retrouve pour l'alcool deutéré (Figure IV-9-(c)).

Le déplacement bathochrome observé sur le sommet du massif des bandes C-H lors des expériences réalisées avec l'isopropanol non deutéré ne sont donc pas liées au déplacement des bandes $C_{\alpha}-H$, mais aux bandes de vibration d'élongation des groupes méthyles de l'isopropanol.

d- Spectres DRIFTS à 25 °C

L'adsorption de l'isopropanol a également été étudiée en conditions dynamiques (sous flux d'isopropanol dans du diazote) par DRIFTS, selon la procédure décrite au paragraphe II-1-4-b-. Le prétraitement subi par l'alumine est identique à celui opéré pour les expériences DRIFTS (450 °C pendant 3 h, sous flux de gaz neutre – diazote ici). Les spectres correspondant à l'évolution de l'hydratation de surface au cours du prétraitement sont exposés en Annexe A7-2-. Les spectres correspondant à l'adsorption de l'isopropanol sous flux après purge sous gaz neutre sont présentés en Figure IV-10. Dans ces conditions, les bandes de structure de l'alumine saturent le signal à partir de 1100 cm^{-1} .

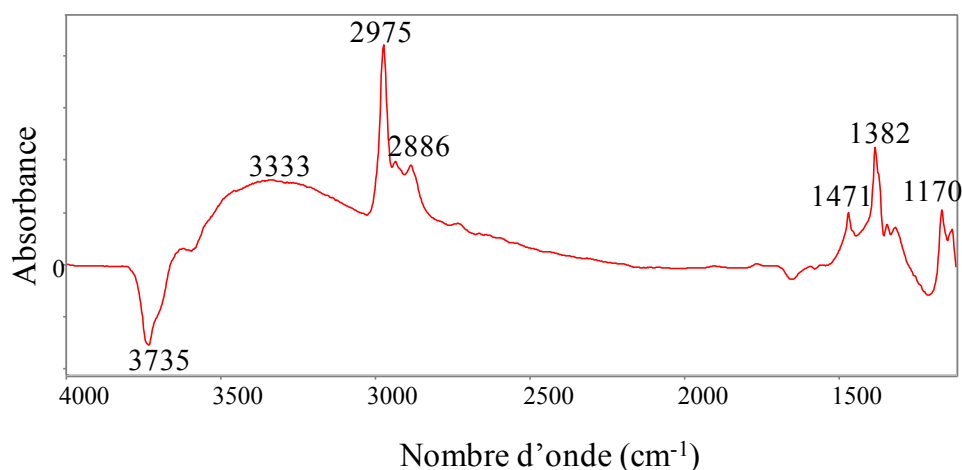


Figure IV-10 : Spectre relatif DRIFTS de l'adsorption d'isopropanol sur alumine gamma en conditions dynamiques à 25 °C ($P_{iPrOH} = 3,0$ kPa dans N_2 , 40 $mL.min^{-1}$).

Le spectre obtenu est très semblable au spectre à saturation en conditions statiques (FTIR, Figure IV-6), à ceci près que la bande à 3560 cm^{-1} apparaît nettement moins que dans les spectres FTIR. Elle correspond donc à une espèce qui existe principalement en conditions statiques, et non dynamiques.

IV-1-4- Discussion

Les résultats obtenus ici ont permis d'observer l'existence de deux modes d'adsorption de l'alcool : un mode d'interaction « fort » avec la surface, observable dès les premiers incréments d'alcools, et un mode d'interaction « faible », détectable ultérieurement.

Le premier mode d'interaction (noté Mode 1) est caractérisé par un déplacement bathochrome des bandes de vibration d'élongation C-H, qui ont alors un maximum vers 2965 cm^{-1} . D'après Lavalley et coll., ceci est caractéristique d'un alcool adsorbé sous forme d'alcoolate.⁸ A ce stade, il est possible d'envisager un mode d'adsorption bidentate comme monodentate. La valeur du déplacement de la bande de vibration d'élongation C-O pourrait être à cet égard déterminante, cependant, elle n'est pas accessible au travers de ces expériences, la bande de structure de l'alumine saturant le signal en dessous de 1000 cm^{-1} . La disparition de la bande de vibration de déformation O-H à 1225 cm^{-1} pourrait également aller dans ce sens, mais l'absence de cette contribution est observée dans tous les spectres, même lorsque la présence d'espèce physisorbée est envisagée. Il est possible que l'implication du groupement O-H de l'alcool dans des liaisons hydrogène même sans formation d'un alcoolate entraîne un déplacement de la bande associée. La désorption des molécules d'isopropanol adsorbées de cette manière nécessite un traitement thermique supérieur à 100 °C . Le second mode (Mode 2) est caractérisé par un massif C-H présentant un maximum vers 2975 cm^{-1} , proche de la valeur en phase gaz du même massif, et par le fait qu'il est éliminé par simple évacuation à température ambiante sous vide secondaire (10^{-6} Torr). On peut proposer un mode d'adsorption sous forme 'physisorbée', dans laquelle l'alcool est lié par des liaisons hydrogène à la surface, sans formation de liaisons Al-O.

Ces résultats montrent également que l'adsorption de l'isopropanol a pour effet de perturber les groupements hydroxyle de surface. En particulier, il ressort que l'adsorption selon le Mode 1 perturbe principalement les groupements OH associés à la bande du spectre à 3770 cm^{-1} , tandis que le mode réversible perturbe essentiellement la bande à 3730 cm^{-1} . Ces deux bandes sont attribuées par Digne et coll. à des groupements situés respectivement sur les

surfaces (100) et (110) de l'alumine γ . Rappelons toutefois que cette attribution est sujette à discussion, et que par ailleurs, la perturbation de la bande à 3730 cm^{-1} intervient avant que l'espèce réversible ne soit détectée, si bien qu'il est difficile de conclure fermement que l'adsorption selon le Mode 1 se produit sur la surface (100) et selon le Mode 2 sur la surface (110). Une coexistence d'espèces adsorbées sur les deux types de faces reste envisageable.

Par ailleurs, il est à noter que la bande à 3560 cm^{-1} , si elle apparaît proportionnellement à la quantité d'alcool adsorbé, reste quasi inchangée au cours de l'évacuation. Il ne peut donc pas s'agir du groupement OH d'un mode d'adsorption de l'alcool de type moléculaire. Busca et coll. ont également soulevé ce fait dans un article paru récemment, dans le cas de l'éthanol.¹¹ On peut proposer à ce stade deux hypothèses pour l'attribution de cette bande et la disparition de la bande à 3770 cm^{-1} (Figure IV-11) :

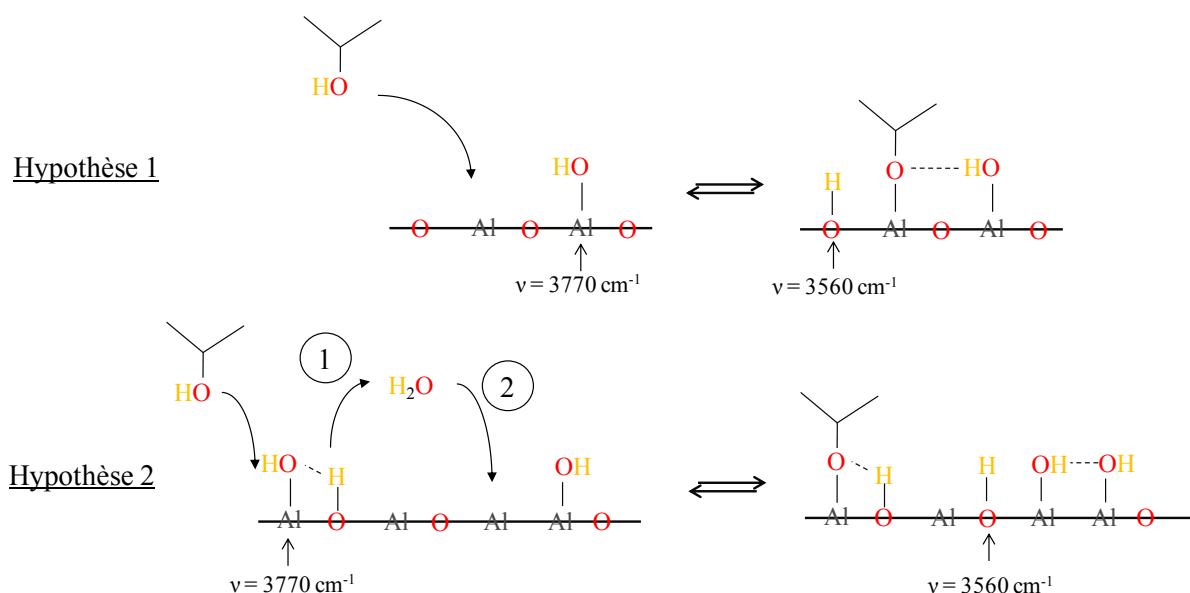


Figure IV-11 : Schémas représentant les hypothèses proposées pour expliquer les observations de spectroscopie I.R.

- Hypothèse 1 : La dissociation de l'alcool engendre un groupement hydroxyle de type μ_3 -OH indépendant (bande vers 3600 cm^{-1}). La disparition de la bande à 3770 cm^{-1} pourrait alors s'expliquer par l'implication des μ_1 -OH dans des liaisons hydrogène avec l'alcool adsorbé.
- Hypothèse 2 : L'alcool s'adsorbe à la place d'un groupement μ_1 -OH, ce qui provoque le déplacement d'une molécule d'eau (étape 1, disparition de la bande à 3770 cm^{-1}). Cette molécule d'eau s'adsorbe en un autre emplacement de la

surface de l'alumine, de manière dissociative (étape 2), d'où l'apparition d'un groupement hydroxyle de type μ_3 -OH indépendant (bande vers 3600 cm^{-1}), et un groupement μ_1 -OH (ou μ_2 -OH) en liaison hydrogène avec d'autres groupements (donc potentiellement plutôt sur la surface (110)). L'adsorption de l'isopropanol en déplaçant une molécule d'eau a été évoquée par Moravek,¹² puis Matyshak.¹³

La persistance de cette bande lors de la thermodésorption de l'alcool plaide en faveur de la seconde hypothèse : l'isopropanol désorbe, mais la molécule d'eau déplacée subsiste et la bande à 3560 cm^{-1} persiste. De plus, la différence observée entre les conditions statiques et dynamiques (en DRIFTS) relatives à la bande à 3560 cm^{-1} semblent également confirmer la seconde hypothèse : l'eau déplacée est évacuée dans le flux gazeux plutôt qu'adsorbée sur un site proche.

Il est possible que lors du traitement thermique d'évacuation de l'alcool, celui-ci ait été déshydraté et évacué sous forme de propène, même si les températures utilisées pour cette partie de l'expérience sont inférieures aux températures pour lesquelles l'alumine catalyse efficacement la déshydratation sous flux réactif (voir paragraphe III-2-et Figure III-2). Ceci permettrait d'expliquer que, même après élimination de la majeure partie de l'alcool adsorbé, le massif des bandes de vibrations O-H semble augmenter: l'eau formée par la réaction reste adsorbée sur la surface, sous forme de groupements hydroxyle. A l'issue de l'expérience, le recouvrement estimé en isopropanol est de l'ordre de $0,20\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ ($0,12\text{ molécules.nm}^{-2}$). Il est possible de désorber la totalité de l'alcool en appliquant à nouveau les conditions du prétraitement à $450\text{ }^\circ\text{C}$ après l'expérience – ce qui a été vérifié en DRIFTS. Etant donnée la température, il est très probable que l'alcool ait désorbé après avoir réagi.

Enfin, les similarités observées entre les spectres de l'isopropanol adsorbé sur l'alumine γ et sur les aluminés δ et γ dopée au sodium permettent de penser que l'adsorption conduit aux mêmes espèces sur ces trois types de matériaux.

IV-2- Modélisation moléculaire

L'adsorption de l'isopropanol a été modélisée sur les modèles de surface de l'alumine gamma correspondant aux surfaces (100) et (110) développés par Digne et coll.,¹ considérées dans différents états d'hydratation. Le calcul des fréquences de vibration des espèces de surface et une analyse électronique ont été réalisés sur certains modèles représentatifs.

IV-2-1- Isopropanol en phase gaz

Les formes les plus stables de l'isopropanol optimisé en phase gaz (VASP, boîte de 20 Å de côté) sont les deux symétries iso-énergétiques C_1 et C_s (Figure IV-12), comme proposé par Dobrowolski et coll.¹⁰ En regardant dans l'axe de la liaison C_α -O, la conformation C_s fait apparaître les atomes d'hydrogène des groupes OH et C_α H en opposition (Figure IV-12-(a)), alors qu'ils sont en conformation décalée dans la symétrie C_1 (Figure IV-12-(b)).

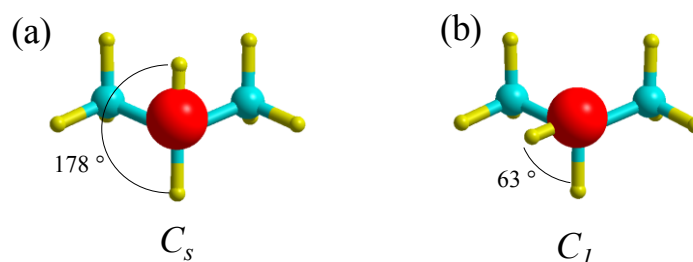


Figure IV-12 : Géométries optimisées de l'isopropanol en phase gaz en symétrie (a) C_s (b) C_1 . L'angle dièdre $H-O-C_\alpha-H_\alpha$ est indiqué. Cyan : carbone ; rouge : oxygène ; jaune : hydrogène.

Le calcul des fréquences de vibration a été réalisé pour ces deux symétries, et les principales vibrations sont données dans le Tableau IV-1. Les fréquences reportées sont des fréquences harmoniques, aucune correction anharmonique n'ayant été considérée dans cette étude en raison des temps de calculs élevés qui auraient été nécessaires, et du caractère couplé des vibrations d'élongation C-H, invalidant les méthodes classiques reposant sur la considération de vibreurs diatomiques indépendants. Aussi la comparaison avec les valeurs de fréquences mesurées expérimentalement ne peut être directement quantitative ; seules les évolutions des spectres sont interprétées.

Tableau IV-1 : Principales vibrations d'élongation calculées pour l'isopropanol en phase gaz.

Vibration (cm^{-1})	Symétrie C_s	Symétrie C_1
$\nu\text{-OH}$	3706	3731
$\nu\text{-CH}_3$ - 1	3047	3051
$\nu\text{-CH}_3$ - 2	3045	3041
$\nu\text{-CH}_3$ - 3	3025	3033
$\nu\text{-CH}_3$ - 4	3013	3021
$\nu\text{-CH}_3$ - 5	2928	2943
$\nu\text{-CH}_3$ - 6	2924	2930
$\nu\text{-C}_\alpha\text{H}$	2967	2887
$\nu\text{-CO}$	931	915

Tableau IV-2 : Variations de la fréquence de vibration $\nu\text{-C}_\alpha\text{H}$ calculée pour l'isopropanol non-deutééré et deutéré en α , pour les deux symétries C_s et C_1 .

Vibration $\nu\text{-C}_\alpha\text{H}$ (cm^{-1})	Symétrie C_s	Symétrie C_1
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	2967	2887
$(\text{CH}_3)_2\text{CDOH}$	2190	2126

Les fréquences de vibration des différents groupements sont proches pour les deux symétries, à l'exception de la fréquence de vibration $\nu\text{-C}_\alpha\text{H}$, qui varie de 80 cm^{-1} d'une symétrie à l'autre. Cet écart se retrouve dans la version deutérée de l'isopropanol (Tableau IV-2 : 64 cm^{-1}), et correspond à la différence observée expérimentalement (voire Figure IV-8) : la présence du doublet s'explique ainsi par la coexistence de deux symétries de l'isopropanol donnant naissance à deux bandes distinctes dans cette région du spectre.

IV-2-2- État d'hydratation de la surface

La reconstruction des modèles des surfaces hydratées de l'alumine gamma à partir des modèles des surfaces déshydratées a été entreprise au préalable afin de tenir compte des paramètres de calcul employés dans cette étude, différents de ceux de l'étude d'origine (en particulier, une fonctionnelle PBE, des pseudopotentiels de type PAW et l'utilisation de corrections des forces de dispersion). Dans le but de proposer des modèles comparables à ceux publiés par Digne et coll.,¹ malgré la taille des boîtes de simulation considérées (quadruples des mailles employées par Digne), les molécules d'eau sont ajoutées quatre par quatre (une par maille élémentaire), ce qui permet d'aboutir aux mêmes recouvrements en groupements hydroxyles de surface. De plus, rappelons que nous tenons compte des modifications proposées par Wischert et coll.,¹⁴ qui proposent une reconstruction de la surface (110) à partir d'un taux d'hydroxylation de 9.0 OH.nm^{-2} par déplacement d'un atome d'aluminium d'un site octaédrique vers une position tétraédrique de la structure (voir II-2-4-p. 100).

On considère les réactions successives d'adsorption de molécules d'eau (S_i) :



et globales (G_i)



A_i désignant la cellule de surface contenant i molécules d'eau. Chaque nombre i de molécules d'eau adsorbées sur une surface correspond donc à une valeur de recouvrement en hydroxyle. Avec les modèles de surface dont on dispose, la surface (100) admet au maximum 4 molécules d'eau, tandis que la surface (110) en admet 6. Les énergies successives d'adsorption d'eau obtenues pour les surfaces (100) et (110) sont rapportées sur la Figure IV-13.

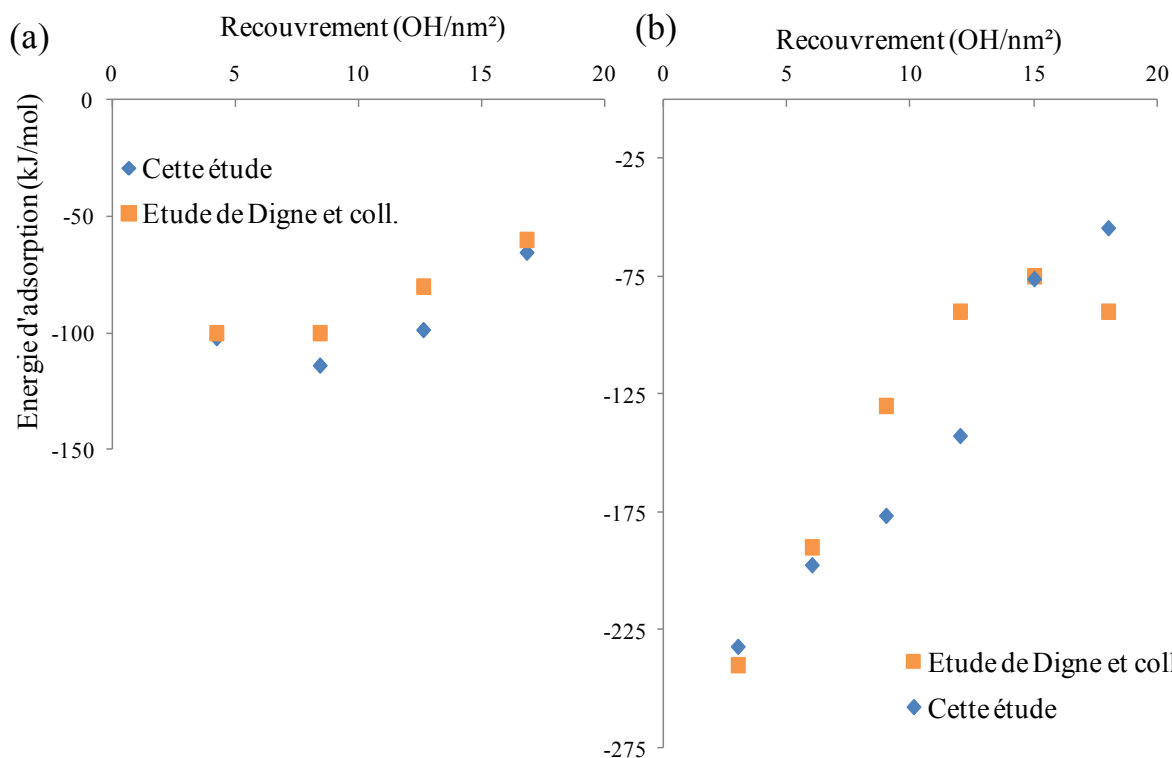


Figure IV-13 : Energie d'adsorption rapportée à une molécule d'eau en fonction du recouvrement en hydroxyle (a) Surface (100) (b) Surface (110). Nos résultats sont comparés à ceux de Digne et coll.¹

Comme on peut le constater, les résultats sont très similaires à ceux obtenus par Digne et coll. pour la surface (100). Pour la surface (110), les énergies calculées diffèrent à partir d'un recouvrement en hydroxyles de 9.0 OH.nm^{-2} , en raison de la prise en compte de la reconstruction de surface à partir de cette teneur en OH. Notons enfin que la distinction en termes énergétiques entre une molécule d'eau dissociée et non dissociée sur la surface (110) est parfois délicate à discerner.

Des calculs de fréquences de vibration ont été systématiquement réalisés, et permettent de calculer les fonctions de partition vibrationnelles pour les phases adsorbées comme pour les espèces en phase gazeuse. Les enthalpies et entropies d'adsorption des molécules d'eau ont donc pu être calculées et sont rassemblées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Enthalpies (kJ.mol^{-1}) et entropies ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) d'adsorption successives de l'eau sur les surfaces de l'alumine γ (100) et (110). Le recouvrement en OH est donné en OH.nm^{-2} .

(110)	1	2	3	4	5	6
$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$	-228	-196	-167	-135	-69	-54
$\Delta_{\text{ads}}S^\circ$	-148	-186	-158	-165	-167	-163
Recouvrement OH	3.0	5.9	8.9	11.8	14.8	17.7
(100)	1	2	3	4		
$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$	-100	-110	-89	-60		
$\Delta_{\text{ads}}S^\circ$	-157	-169	-176	-143		
Recouvrement OH	4.3	8.6	12.9	17.2		

Joubert et coll.¹⁵ ont proposé une approche thermodynamique statistique permettant de calculer la fraction de cellules de la surface présentant à l'équilibre un recouvrement local donné en hydroxyle. Nous reprenons ici ce type de raisonnement pour l'adapter aux grandeurs dont nous avons besoin (notamment pression partielle en eau, prise très faible dans l'article de Joubert et coll.).

Nous considérons ici que la surface de chaque plan cristallographique ((100) ou (110)) est composée de N mailles de surface élémentaires. Chaque maille se comporte comme un complexe pouvant accommoder plusieurs molécules d'eau : 1 à 6 pour la surface (110) et 1 à 4 pour la surface (100). Les constantes thermodynamiques associées aux réactions successives (S_i) et globales (G_i) d'adsorption des molécules d'eau sont notées respectivement K_i^0 and β_i^0 . Pour chaque réaction, les enthalpies et entropies standard de réaction ont été calculées par DFT (Tableau IV-3). Ces valeurs ont une faible dépendance en température dans la gamme 0 à 750 °C, aussi les valeurs à 25 °C ont été utilisées, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. Le système d'équation ci-dessous permet enfin de calculer la fraction x_i de cellules occupées par i molécules d'eau à l'équilibre en fonction de la température, pour une pression partielle d'eau P_{H_2O} donnée.

$$K_i^0 = \frac{x_i}{x_{i-1}P_{H_2O}} \quad \text{Équation IV-3}$$

$$\beta_i^0 = \frac{x_i}{x_0(P_{H_2O})^i} \quad \text{Équation IV-4}$$

$$\beta_i^0 = \prod_{n=1}^i K_n^0 \quad \text{Équation IV-5}$$

$$\sum_{i=0}^{i_{\max}} x_i = 1 \quad \text{Équation IV-6}$$

$$x_i = \frac{\beta_i^0 (P_{H_2O})^i}{\sum_{i=0}^{i_{\max}} \beta_i^0 (P_{H_2O})^i} \quad \text{et} \quad x_0 = \frac{1}{\sum_{i=0}^{i_{\max}} \beta_i^0 (P_{H_2O})^i} \quad \text{Équation IV-7}$$

On peut alors tracer les diagrammes de spéciation présentés sur la Figure IV-14, en considérant $P_{H_2O} = 10^{-3}$ bar.

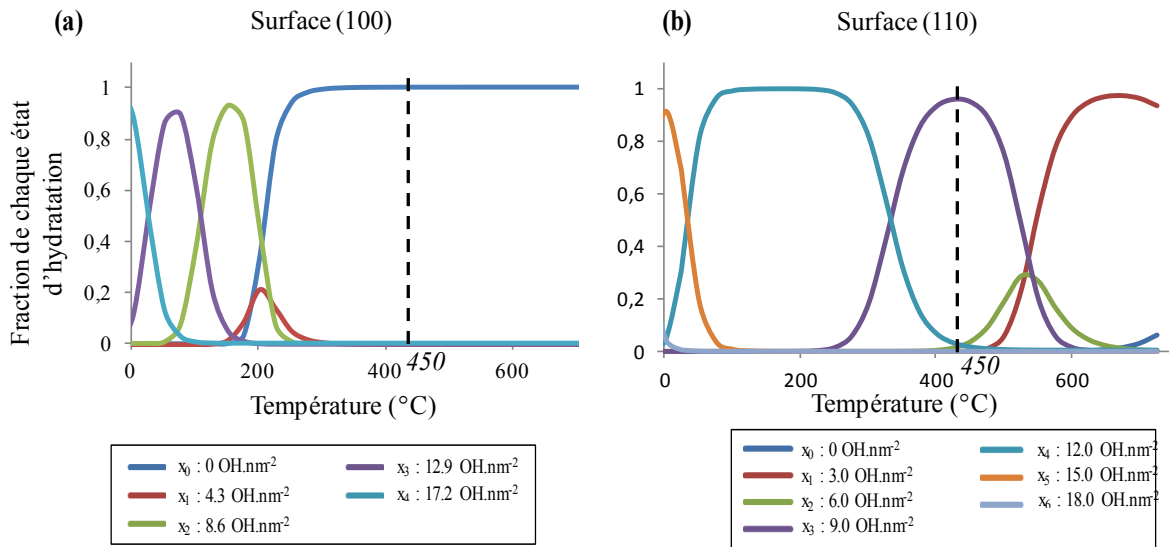


Figure IV-14 : Diagrammes de spéciation indiquant l'état d'hydratation de surface thermodynamiquement stable pour les surfaces (a) (100) (b) (110). Le droite verticale en pointillé indique la température de prétraitement standard utilisée dans l'étude (450°C).

Si l'on considère que la pression partielle d'eau de 10^{-3} bar peut être raisonnablement assimilée à la pression d'eau résiduelle lors du prétraitement, et qu'on exclut la réhydratation de la surface lors de la remise à température ambiante ou température de réaction, alors on peut utiliser ces diagrammes pour estimer le taux d'hydratation thermodynamiquement prévu après prétraitement. On trouve que la surface (100) est majoritairement déshydratée tandis que la surface (110) retient un recouvrement en eau de $9,0 \text{ OH.nm}^{-2}$ (50 % d'hydratation, surface "trihydratée"). Ceci est globalement en accord avec les conclusions de Raybaud et coll.²

Enfin, indiquons ici, même si ces résultats ne sont pas utilisés dans cette étude, qu'il est possible d'utiliser ces résultats pour tracer des isothermes ou isobares d'adsorption de l'eau. Pour une température et une pression partielle en eau donnée, on calcule le taux d'hydratation moyen sur toute la surface en considérant les surfaces (100) et (110) (mais en négligeant toujours la surface (111)) grâce à l'Équation IV-8 :

$$\theta_{moyen} = X_{(100)} \sum_{i=1}^4 x_{i,(100)} \theta_{i,(100)} + X_{(110)} \sum_{i=1}^6 x_{i,(110)} \theta_{i,(110)} \quad \text{Équation IV-8}$$

où $X_{(100)}$ et $X_{(110)}$ sont les proportions des surfaces (100) et (110) de la surface exposée totale de l'alumine γ , respectivement. Avec $X_{(100)} = 20 \%$ et $X_{(110)} = 70 \%$, on obtient le type de graphiques de la Figure IV-15.

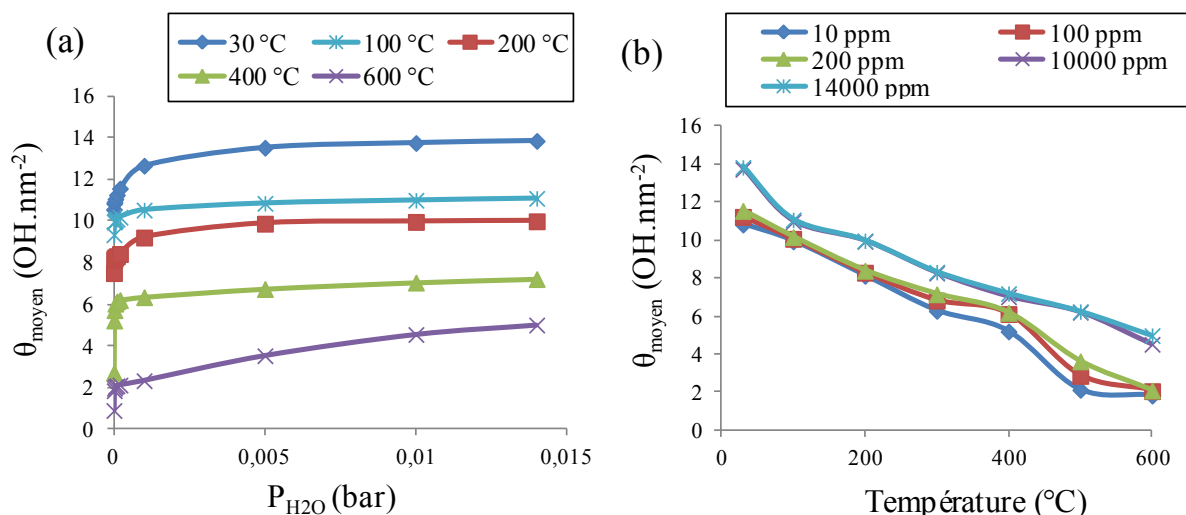


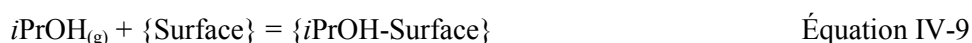
Figure IV-15 : Tracé de l'évolution du recouvrement moyen en hydroxyles calculé en fonction de (a) la pression partielle en eau à température fixe (isothermes) (b) la température à pression partielle en eau fixe (isobares).

Pour l'adsorption de l'alcool et les études de réactivité ultérieures, nous retenons donc essentiellement les modèles de surface suivants :

- Pour la surface (100), la surface totalement déshydratée, qui est supposée être la surface thermodynamiquement stable dans les conditions réactionnelle (*cf.* Figure IV-14);
- Pour la surface (110), la surface « trihydratée » (hydratée à 50 %, recouvrement $9,0 \text{ OH.nm}^{-2}$; notée 110-3H₂O), supposée thermodynamiquement stable dans les conditions de réaction (*cf.* Figure IV-14), et la surface totalement déshydratée afin de prendre en compte l'ensemble des sites potentiellement disponibles sur la surface (dans le cas où une déshydratation partielle ou le déplacement de molécules d'eau est envisagé) ;
- Les autres modèles de ces deux surfaces, présentant les taux d'hydratation représentés sur la Figure IV-13, seront ponctuellement employés dans l'analyse de l'effet du taux d'hydratation sur la force de l'interaction avec l'isopropanol.

IV-2-3- Adsorption de l'isopropanol sans déplacement d'eau : Surface (100)

Dans un premier temps, l'adsorption de l'isopropanol a été étudiée en considérant un taux d'hydroxylation donné et sans déplacement d'eau. Dans cette approche, l'eau pré-adsorbée agit donc comme un poison des sites d'adsorption. La possibilité thermodynamique de déplacement d'une molécule d'eau par l'alcool, proposée dans la littérature et envisagée d'après les résultats de spectroscopie FTIR, est discutée dans le paragraphe suivant. La réaction d'adsorption considérée, qui permet de définir les énergies d'adsorption de l'isopropanol $\Delta_{ads}E$ rapportées dans la suite, est la suivante :



a- Surface déshydratée

Note : dans toute la suite de ce chapitre, les modèles moléculaires représentés en vue de dessus ne font apparaître que la couche terminale d'atomes de la surface.

L'adsorption d'une molécule d'isopropanol dans la boîte de simulation employée pour modéliser la surface (100) permet de simuler un recouvrement d'alcool de $0,53 \text{ } i\text{PrOH} \cdot \text{nm}^{-2}$ (soit $0,88 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$). La surface déshydratée vue de dessus est représentée sur la Figure IV-16, avec la nomenclature qui est adoptée dans ce rapport. Elle expose trois atomes d'aluminium pentacoordinés (Al_V) non équivalents (même si cette non-équivalence n'est pas triviale à visualiser d'après la seule Figure IV-16), ainsi que des atomes d'oxygène $\mu_3\text{O}$ et $\mu_4\text{O}$.

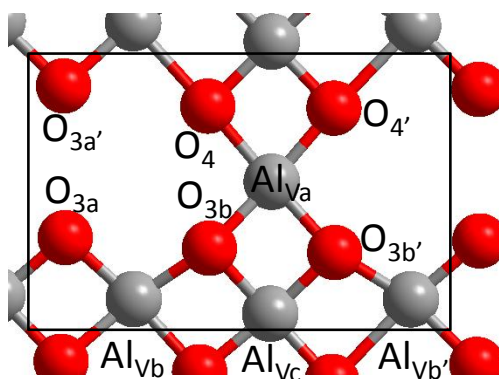


Figure IV-16 : Vue de dessus de la surface (100) déshydratée de l'alumine. En gris : atome d'aluminium ; en rouge : atome d'oxygène. La nomenclature utilisée par la suite est indiquée.

Tableau IV-4 : Energie d'adsorption de l'isopropanol et de l'eau sur chaque site de la surface (100) déshydratée.

Site d'adsorption	Al _{Va}	Al _{Vb}	Al _{Vc}
$\Delta_{ads}E$ (iPrOH) kJ.mol ⁻¹ / Mode d'adsorption	-130 / dissocié	-102 / moléculaire	-101 / moléculaire
$\Delta_{ads}E$ (H ₂ O) kJ.mol ⁻¹ / Mode d'adsorption	-102 / dissocié	-85 / dissocié	-75 / moléculaire

Le Tableau IV-4 recense pour chaque site les énergie et mode d'adsorption les plus favorables. Ils sont comparés à l'énergie d'adsorption de l'eau à site identique. Les caractéristiques de l'adsorption de l'isopropanol et de l'eau sont relativement similaires. Ces deux molécules sont adsorbées de manière préférentielle sur l'un des sites de cette surface en particulier (nommément le site Al_{Va}). Sur l'ensemble de sites, l'énergie d'adsorption de l'alcool est plus élevée que celle de l'eau, la différence étant comprise entre environ -20 et -30 kJ.mol⁻¹, ce qui est significatif. Cette différence est sans doute à attribuer aux interactions de type Van der Waals qui s'établissent entre le groupement organique et la surface.

L'adsorption sur le site Al_{Va} (Figure IV-17-a) semble la plus favorable et mérite un développement concernant le caractère dissocié ou non (caractérisé par une augmentation de la distance O-H de plus de 20 % par rapport à la phase gaz). Le modèle le plus stable obtenu pour l'adsorption de l'alcool sur ce site est de type dissocié, et présente une énergie d'adsorption de - 140 kJ.mol⁻¹, et se présente comme représenté sur la Figure IV-17-b. Les mêmes caractéristiques se retrouvent pour l'adsorption de l'eau.

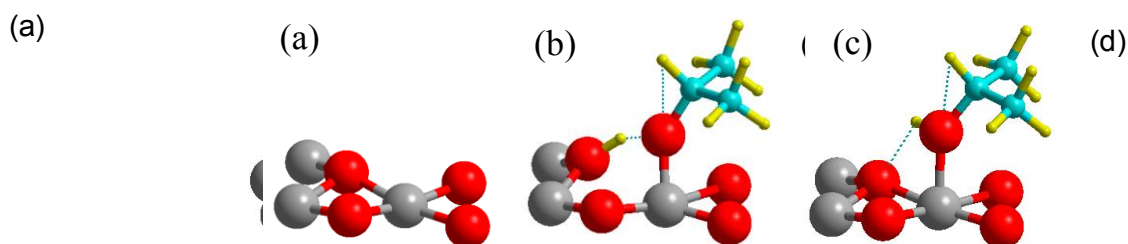


Figure IV-17 : Vues en perspective du site d'adsorption Al_{Va} de la surface d'alumine (100) déshydratée (a) avant adsorption (b) et (c) après adsorption d'isopropanol : (b) alcoolate (-130 kJ.mol^{-1}) (c) moléculaire (-118 kJ.mol^{-1}).

Tableau IV-5 : Relevé de distances des modèles d'isopropanol adsorbé selon les différents modes représentés sur la Figure IV-17, comparés à la même molécule en phase gazeuse.

Distances (Å)	$i\text{PrOH}_{(\text{g})}$	Alcoolate <u>Figure IV-17-b</u>	Moléculaire <u>Figure IV-17-c</u>
d (Al-O)	-	1,77	1,97
d ($\text{C}_\alpha\text{-O}$)	1,44	1,42	1,47
d ($\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$)	1,53	1,53	1,52
d ($\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$)	1,10	1,10	1,10
d ($\text{C}_\alpha\text{-H}_\alpha$)	1,11	1,12	1,10
d (O-H)	0,97	1,53	0,99
d ($\text{O}_{\text{surf}}\text{-H}$)	-	1,03	1,96

Il est à remarquer que :

- l'adsorption se produit avec un déplacement sensible de l'atome d'aluminium, et la rupture d'une liaison Al-O de la structure de surface ;
- l'atome d'oxygène $\mu_3\text{-O}$ de la surface qui fait office de base pour le proton du groupe OH de l'alcool, devient $\mu_2\text{-OH}$ après dissociation de l'alcool et rupture de la liaison Al-O mentionnée ci-dessus ;
- le modèle présenté en Figure IV-17-b, bien que représentant l'alcool sous la forme d'un alcoolate, est structurellement peu différent d'un alcool adsorbé de manière moléculaire : le proton extrait reste en forte interaction hydrogène avec l'atome d'oxygène de l'alcool, la distance O-H étant de $1,53 \text{ Å}$ contre $0,97 \text{ Å}$ dans l'isopropanol en phase gazeuse (*cf.* Tableau IV-5);

- La longueur $C_{\alpha}-O$ est sensiblement modifiée par l'adsorption : raccourcie dans le cas d'une adsorption dissociative, et allongée dans le cas d'une adsorption moléculaire. De même, une très légère modification de la longueur de la liaison $C_{\alpha}-H_{\alpha}$ est observée, dans le sens inverse cette fois.
- En revanche, les longueurs des liaisons $C-C$ et $C_{\beta}-H_{\beta}$ sont peu modifiées par l'adsorption.

La dissociation est bien un facteur de stabilisation car les modes d'adsorption moléculaire sur ce site (Figure IV-17-d) affichent une énergie d'adsorption de l'ordre de -118 kJ.mol^{-1} . L'énergie d'activation relative à la réaction de dissociation de l'alcool pour former l'alcoolate à partir de l'alcool adsorbé a été calculée par la méthode NEB de l'ordre de 5 kJ.mol^{-1} . Cette dissociation est donc très faiblement activée, et peut donc se produire spontanément. Inversement, le retour vers un mode d'adsorption moléculaire reste envisageable.

b- Analyse électronique et énergétique

Une analyse de la modification de la densité électronique provoquée sur la surface et l'adsorbat par le processus d'adsorption a été réalisée selon la procédure décrite en section A3-2-d-.

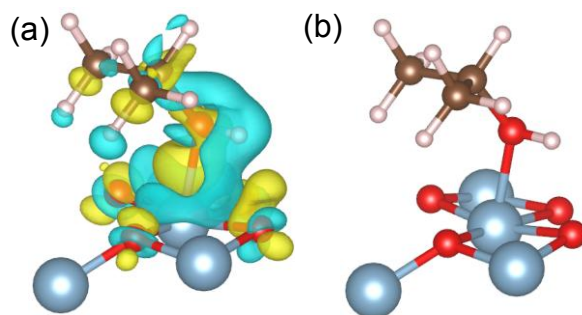


Figure IV-18 : (a) Visualisation de la modification de répartition de densité électronique engendrée par l'adsorption (moléculaire, site Al_{vb}) ; en jaune : augmentation de la densité électronique, en bleu : diminution (niveau limite isosurfaces : $5.10^{-3} \text{ e.Å}^{-3}$) (b) Même modèle sans visualisation de la densité électronique, pour une meilleur lisibilité (gris : Al, rouge : O, marron : C, blanc : H)

Une visualisation résultant d'un de ces calculs sur une espèce adsorbée *de manière moléculaire* est présentée en Figure IV-18 (logiciel Vesta), tandis que le Tableau IV-6 regroupe les composantes de l'énergie d'adsorption relevées (en raison de la manière dont est

réalisé ce type de calcul, il n'est pas pertinent de le faire sur un alcoolate adsorbé). La principale zone de modification de la répartition de la densité électronique est naturellement située autour de la liaison Al–O entre l'alcool et la surface, de type donneur-accepteur de Lewis. On note également une perte de densité électronique pour les atomes d'hydrogène du groupement organique pointant vers la surface, accompagnée d'un gain autour de l'atome de carbone associé. La coordination de l'alcool avec la surface a donc pour effet notable de polariser les liaisons C–H orientées vers la surface (dans le sens $C^{\delta-}-H^{\delta+}$). Ce phénomène est à considérer dans la mesure où l'on envisage une abstraction de l'un de ces atomes d'hydrogène sous forme de proton pour la formation du propène. Enfin, on constate que la principale composante de l'énergie d'adsorption est l'énergie d'interaction électronique entre les deux partenaires. Les énergies de déformation sont relativement faibles dans le cas de l'alcool comme de la surface (au vu du grand nombre d'atomes qui la composent, une déformation de 27 kJ.mol^{-1} est effectivement faible).

Tableau IV-6 : Composantes de l'énergie d'adsorption pour le modèle de la Figure IV-18.

Composantes	$\Delta_{\text{ads}}E$	$E_{\text{interaction}}$	$E_{\text{déformation}}$ (iPrOH)	$E_{\text{déformation}}$ (Surface)
Energies (kJ.mol^{-1})	– 99	–130	+ 4	+ 27

Enfin, la contribution des forces de Van der Waals introduite grâce aux corrections de Grimme¹⁶ peuvent être estimées entre -40 et -50 kJ.mol^{-1} selon les modèles. Cette valeur représente une contribution relativement importante à l'énergie d'adsorption (entre 30 et 50 %). La prise en compte de ces forces, si elle ne change pas significativement les conclusions relatives à la stabilité des différents modes d'adsorption, est néanmoins capitale pour une description quantitative de la réactivité de surface de l'isopropanol.

c- Surfaces partiellement hydratées

Les énergies d'adsorption de l'isopropanol ont également été modélisées sur la surface (100) partiellement hydratée (25 et 50 % d'hydratation, soit 4,2 et $8,4 \text{ OH.nm}^{-2}$) (Figure IV-19). L'adsorption de l'alcool est la plus forte sur les sites acide de Lewis libres restants. L'énergie d'adsorption diminue avec le recouvrement en eau. Les sites d'adsorption

préférentiels sont en effet progressivement occupés par des molécules d'eau mais la perte en énergie est partiellement compensée par la formation d'un réseau de liaison hydrogène entre l'alcool et les groupes hydroxyle pré-adsorbés. La baisse d'énergie d'adsorption est progressive, sur une amplitude de 40 kJ.mol^{-1} sur l'ensemble de la gamme étudiée. Le caractère moléculaire ou dissocié de l'alcool sur la surface à 50 % d'hydratation est mal défini, les deux structures (dissociées et non dissociées) étant globalement isoénergétiques.

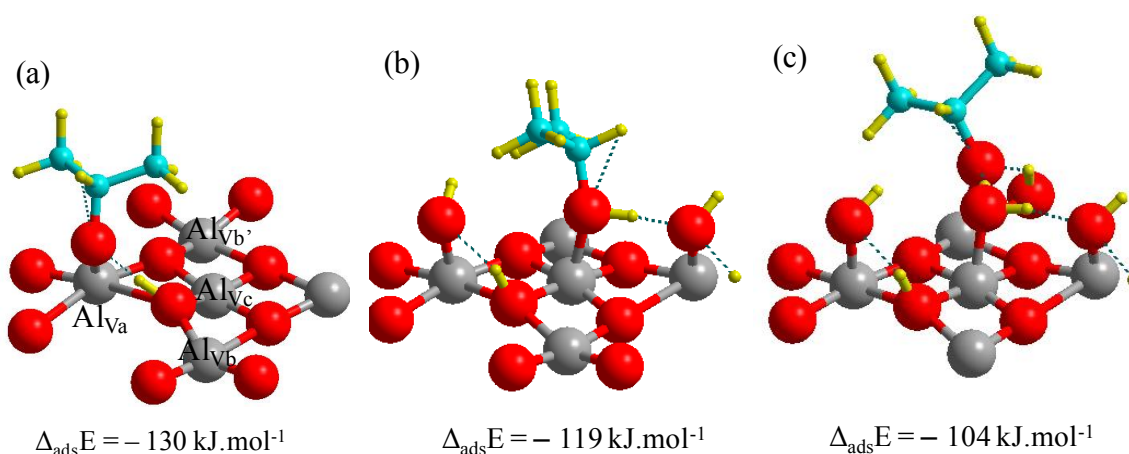


Figure IV-19 : Modes d'adsorption préférentiels sur la surface (100) (a) déshydratée (b) partiellement hydratée : 25 % - $4,2 \text{ OH.nm}^{-2}$; adsorption moléculaire sur Al_{Vb} (c) partiellement hydratée : 50 % - $8,4 \text{ OH.nm}^{-2}$; adsorption moléculaire/alcoolate sur Al_{Vb} .

Enfin, précisons que la surface (100), pour des raisons géométriques, admet très difficilement des modes d'adsorption bidentate. Les modes les plus stables obtenus sont monodentates, à l'instar de ceux présentés jusqu'ici.

IV-2-4- Adsorption de l'isopropanol sans déplacement d'eau : Surface (110)

La même étude a été menée sur la surface (110) dans différents états d'hydratation.

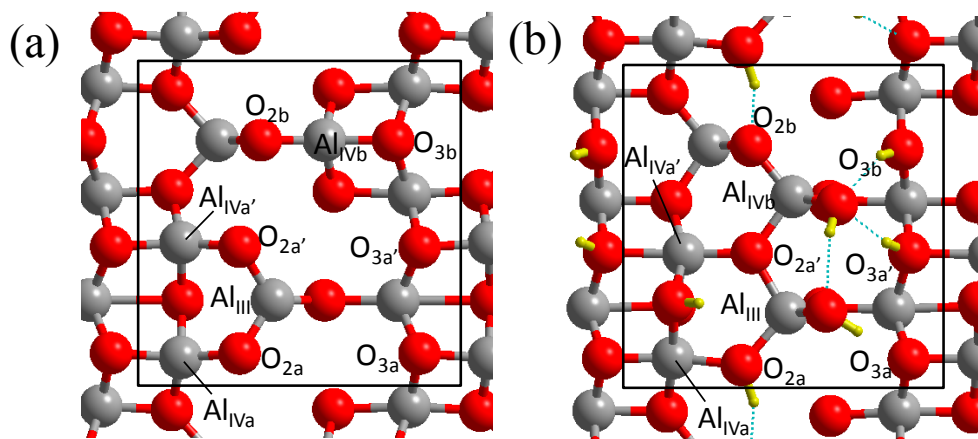


Figure IV-20 : Surface (110) vue de dessus (a) déshydratée (b) hydratée (50 %, 9,0 OH.nm⁻²). Les atomes d'aluminium susceptibles d'accueillir une molécule d'isopropanol sont nommés Al_{III} , Al_{IVa} , $Al_{IVa'}$ et Al_{IVb} . Al_{IVa} and $Al_{IVa'}$ sont équivalents sur la surface déshydratée, mais ne le sont plus sur les surfaces hydratées.

a- Surface déshydratée

Dans son état déshydraté, elle se présente comme sur la Figure IV-20. L'atome d'aluminium Al_{III} est tricoordiné, tandis que les autres sont tétracoordinés (Al_{IV}). L'adsorption d'une molécule d'isopropanol correspond à un recouvrement de 0,38 $iPrOH.nm^{-2}$ (0,62 $\mu mol.m^{-2}$).

Sur la surface déshydratée, le site d'adsorption le plus favorable est sans conteste l'aluminium trigonal Al_{III} , comme c'est le cas pour l'eau, sur lequel l'isopropanol est adsorbé de manière dissociative. L'adsorption sur ce site provoque en outre une migration d'un atome d'aluminium situé en vis-à-vis, qui passe d'une coordination octaédrique à quasi tétraédrique en coordonnant l'atome d'oxygène de l'isopropanol. Le proton de l'alcool est quant à lui extrait par un atome d'oxygène de la surface μ_2-O , qui sont les plus basiques sur cette surface. Le résultat est un alcoolate pontant entre deux atomes d'aluminium en coordination tétraédrique, comme dépeint sur la Figure IV-21, avec une énergie d'adsorption de -270 kJ.mol⁻¹.

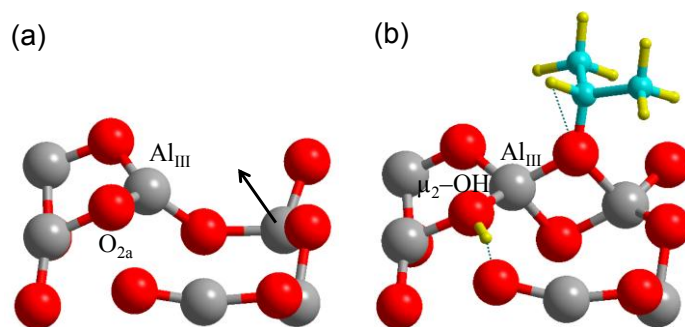


Figure IV-21 : (a) site Al_{III} avant adsorption de l'isopropanol ; la flèche indique le mouvement de migration de l'atome d'aluminium octacoordiné (b) Isopropanol adsorbé sous forme d'alcoolate pontant ; $\Delta_{ads}E = -270 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

b- Surfaces partiellement hydratées

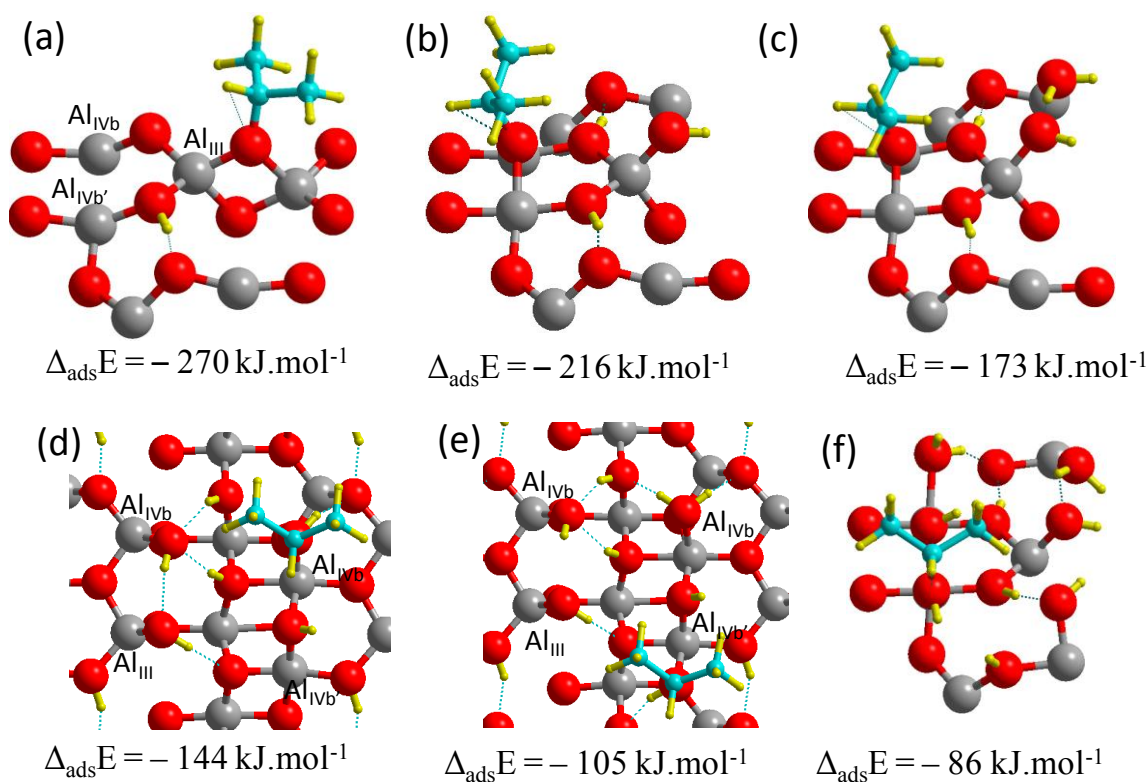


Figure IV-22 : Modes et énergies d'adsorption de l'isopropanol sur la surface (110) (a) déshydratée (b), (c), (d), (e), (f) partiellement hydratée : (b) 17 % - 3,0 OH.nm⁻² ; alcoolate bidentate (c) 33 % - 6,0 OH.nm⁻² ; alcoolate bidentate (d) 50 % - 9,0 OH.nm⁻² ; adsorption moléculaire monodentate (e) 66 % - 12,0 OH.nm⁻² ; adsorption moléculaire monodentate (f) 83 % - 15,0 OH.nm⁻² ; adsorption moléculaire monodentate.

Les adsorptions les plus favorables sur les surfaces hydratées sont représentées sur la Figure IV-22. Comme pour la surface (100), l'énergie d'adsorption décroît à mesure que le taux d'hydroxylation augmente, les molécules d'eau pré-adsorbées occupant les sites préférentiels d'adsorption. La perte d'énergie, si elle est progressive, est beaucoup plus marquée que dans le cas de la surface (100) : environ 120 kJ.mol^{-1} entre l'adsorption sur la surface déshydratée et sur la surface la plus hydratée étudiée ici (50 % d'hydratation, recouvrement de $9,0 \text{ OH.nm}^{-2}$), qui est supposée être la surface stable dans les conditions opératoires usuelles. Remarquons également qu'à faible taux d'hydroxylation, l'adsorption se fait préférentiellement sous forme d'alcoolate bidentate, tandis qu'aux plus forts taux d'hydroxylation, l'adsorption est moléculaire. On retrouve en cela une des conclusions tirées sur la surface (100). Ici, une des explications tient au fait que plus la surface est occupée par des molécules d'eau, moins les atomes d'oxygène basiques de la surface sont disponibles pour extraire et accommoder le proton de l'alcool.

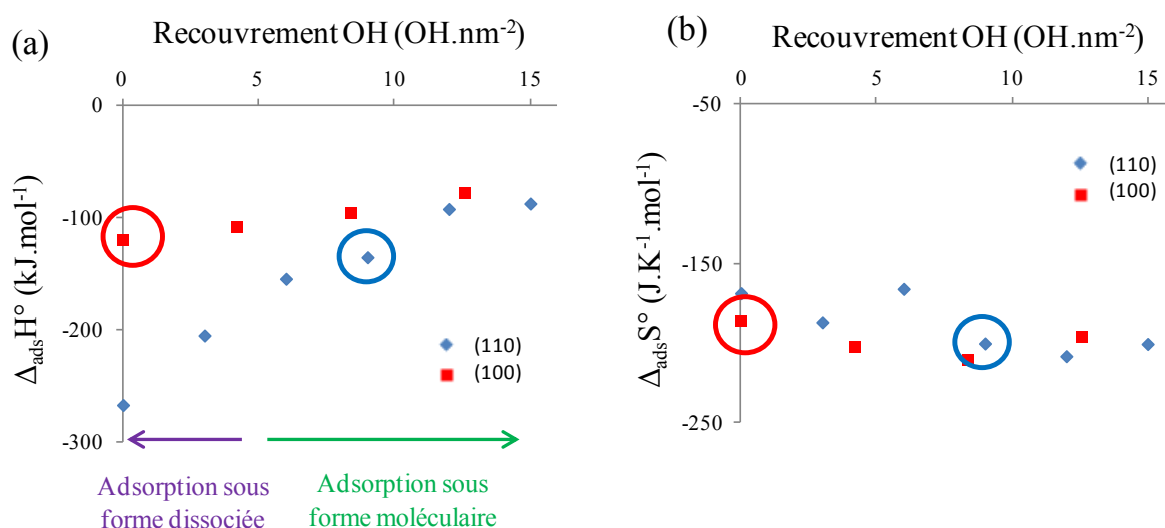


Figure IV-23 : Résumé de l'évolution en fonction du taux d'hydroxylation de l'alumine de (a) l'enthalpie d'adsorption de l'isopropanol (b) l'entropie d'adsorption de l'isopropanol. Pour chaque face, le point entouré représente l'état thermodynamiquement stable de la surface dans des conditions réactionnelles usuelles.

Les résultats relatifs à l'adsorption de l'isopropanol sur ces deux surfaces peuvent être résumés dans le diagramme de la Figure IV-23. Des calculs thermodynamiques permettent de calculer les enthalpies et entropies d'adsorption. Quel que soit le taux d'hydroxylation, l'adsorption sur la surface (110) semble favorisée. Cependant, dans les conditions

réactionnelles usuelles, les surfaces (100) déshydratées et (110) à 9.0 OH.nm^{-2} sont supposées être majoritaires, et l'enthalpie d'adsorption de l'isopropanol vaut respectivement -121 et -134 kJ.mol^{-1} . Dans les conditions d'hydratation pertinentes, l'entropie vaut -180 et $-200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ sur les surfaces (100) et (110), respectivement. L'écart enthalpique et entropique est donc faible, et l'adsorption quasi isoénergétique sur les deux surfaces. L'adsorption sous forme d'alcoolate est enfin plus vraisemblable sur des surfaces peu hydroxylées.

Les valeurs d'énergies d'adsorption mentionnées ici, en relation avec les modes d'adsorption recensés, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales issues de microcalorimétrie relevées dans la littérature (comparées dans le Tableau IV-7). Les résultats de modélisation obtenus par Feng et coll.¹⁷ affichent des valeurs notablement différentes, mais les auteurs n'ont pas employé de corrections dispersives, ce qui entraîne une sous-estimation des énergies d'adsorption en valeur absolue. Notons que pour comparaison avec les données de modélisation de Feng et coll.,¹⁷ nous reportons les énergies d'adsorption et non les enthalpies d'adsorption dans le Tableau IV-7. Les énergies sont proches des enthalpies d'adsorption, et on peut estimer l'une à partir de l'autre à partir de la tendance générale relevée au cours de notre étude : $\Delta_{\text{ads}}H^\circ \approx \Delta_{\text{ads}}E^\circ + 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ainsi, les valeurs calculées par notre étude sont très proches des valeurs mesurées par Busca et coll.¹⁸

Tableau IV-7 : Comparaison des valeurs d'énergies d'adsorption (données en kJ.mol^{-1}) obtenues dans cette étude et calculées dans la littérature par modélisation moléculaire, et des valeurs d'enthalpie d'adsorption obtenues de manière expérimentale (microcalorimétrie + IR).

Ref.	Type de travaux	Mode d'adsorption			
		Bidentate	Alcoolate	Moléculaire	Physisorbé
Cette étude	Modélisation	-270 à -170	-130 à -120	-150 à -90	-90 à -40
Feng ¹⁷	Modélisation	-113	-84	-191	N/A
Busca ¹⁸	Expériences	-220 à -140	-120 à -100		-70 à -30

Les contributions rotationnelle et translationnelle à l'entropie de l'isopropanol en phase gaz étant respectivement de 102 et 160 J.K⁻¹.mol⁻¹ (soit 262 J.K⁻¹.mol⁻¹ au total), il est possible d'en déduire que l'isopropanol conserve certains degrés de liberté rotationnels et translationnels. Les énergies d'activation pour un mouvement de rotation interne autour de la liaison C–O et une barrière de diffusion d'un site d'adsorption à un autre sur la surface (100) déshydratée (du site Al_{Va} au site Al_{Vc} en l'occurrence) ont été calculées égales à 10 et 60 kJ.mol⁻¹ environ, respectivement. On peut donc proposer que la composante translationnelle de l'entropie est vraisemblablement en grande partie perdue au cours de l'adsorption, tandis que des mouvements de rotation sont encore partiellement permis.

Enfin, d'autres modes d'adsorption de l'alcool ont été envisagés :

- par protonation de l'alcool (Figure IV-24-a) : aucun calcul n'a pu converger sous cette forme, le proton étant systématiquement transféré à un atome d'oxygène voisin au cours de l'optimisation ;
- par physisorption *via* des liaisons hydrogène (Figure IV-24-b) : un certain nombre de modèles ont pu être stabilisés, et l'énergie s'échelonne entre –100 et –40 kJ.mol⁻¹, selon le nombre de liaisons hydrogènes formées, sur les deux surfaces. On note que dans les cas les plus favorables (surface 110, 12,0 OH.nm⁻²), l'adsorption par liaison hydrogène peut présenter des énergies d'adsorption compétitives avec certains modes d'adsorption moléculaire sur un atome d'aluminium acide de Lewis (surface (100) déshydratée, site Al_{Vb} ou Al_{Vc}).
- selon un mode faisant intervenir l'isopropanol sous forme de carbanion, avec rupture d'une liaison C–H, stabilisé par la coordination du carbone à un atome d'aluminium (Figure IV-24-c) : cette entité ne peut être raisonnablement stabilisée que sous forme pontante, l'autre pile du pont étant formée par la coordination de l'atome d'oxygène de l'alcool à un atome d'aluminium. Les énergies d'adsorption dans ce cas sont de l'ordre de –75 kJ.mol⁻¹ (surface (100) déshydratée), –230 kJ.mol⁻¹ sur la surface (110) déshydratée – à comparer avec les –270 kJ.mol⁻¹ du mode le plus stable ; et de +24 kJ.mol⁻¹ sur la surface (110) hydratée (12,0 OH.nm⁻²). Leur probabilité en tant que mode d'adsorption est donc faible par rapport à celle des autres modes, mais ce type d'espèces peut

être envisagé comme intermédiaire réactionnel pour la réaction de déshydratation.

- Sous forme de carbocation secondaire et d'un groupement hydroxyle après rupture de la liaison C-O (Figure IV-24-d). Il doit être stabilisé par la coordination du carbone chargé positivement avec un atome d'oxygène de la surface. L'énergie d'adsorption de ce type de composé est de l'ordre de -73 kJ.mol^{-1} sur la surface (100) déshydratée. A l'instar du carbanion, sa probabilité d'existence en tant que mode d'adsorption est limitée, mais il peut être envisagé comme intermédiaire.

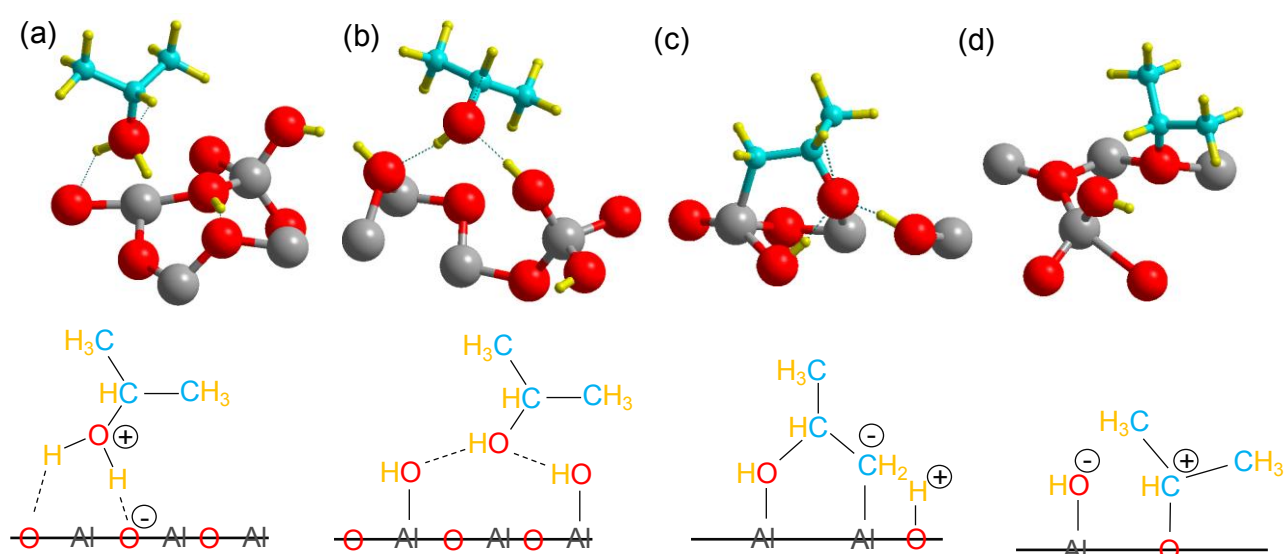
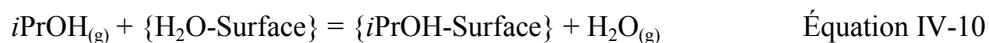


Figure IV-24 : Autres modes de coordination de l'alcool (a) forme protonée (*non optimisé*, surface (110)-12 OH.nm⁻²) (b) physisorbé *via* liaisons hydrogène surface (110)-12 OH.nm⁻²) (c) sous forme de carbanion pontant (surface (100) déshydratée) (d) carbocation stabilisé sur la surface (surface (100) déshydratée).

IV-2-5- Possibilité de déplacement d'une molécule d'eau par l'isopropanol

a- Possibilité thermodynamique

La possibilité thermodynamique de l'adsorption d'une molécule d'isopropanol déplaçant une molécule d'eau, suggérée par la littérature^{13,19} et par les résultats de spectroscopie I.R., peut être évaluée à partir des calculs d'énergie d'adsorption des deux molécules sur un site identique (le site Al_{Va} de la surface (100) par exemple), et d'un développement thermodynamique permettant d'avoir accès aux entropies des phases adsorbées dans chaque cas. On considère alors la réaction de substitution



les espèces entre accolades étant dissociées ou non selon le mode d'adsorption le plus stable. Dans cette équation, l'eau comme l'alcool adsorbés sont dissociés, ce qui correspond au mode d'adsorption le plus favorable sur le site Al_{Va} de la surface (100). Le Tableau IV-8 rassemble les grandeurs thermodynamiques relatives à la réaction de substitution, ainsi que, pour comparaison, aux réactions d'adsorption de l'eau et de l'alcool, sur le site d'adsorption préférentiel des deux molécules, qui se trouve être le même (site Al_{Va}).

Tableau IV-8 : Grandeurs thermodynamiques calculées associées aux réactions d'adsorption de l'eau et de l'isopropanol, et à la réaction de substitution. Site Al_{Va} de la surface (100) déshydratée. $\Delta_r G^\circ$ est donnée à 25 et 200 °C. Enthalpies et enthalpies libres sont données en kJ.mol^{-1} , les entropies en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Réaction	$\Delta_r H^\circ$ (298 K)	$\Delta_r S^\circ$ (298 K)	$\Delta_r G^\circ$ (298 K)	$\Delta_r G^\circ$ (493K)
Adsorption $i\text{PrOH}$	-121	-186	-66	-33
Adsorption H_2O	-100	-157	-54	-26
Substitution	-21	-29	-12	-7

Les enthalpies libres d'adsorption sont négatives à 25 °C comme à 200 °C. L'enthalpie libre de substitution apparaît légèrement négative (de l'ordre de -10 kJ.mol^{-1}). Compte-tenu de l'incertitude inhérente à ce niveau de calcul, il est délicat de conclure fermement que cette réaction est thermodynamiquement favorable. Néanmoins, il est possible d'affirmer qu'une telle réaction est au moins envisageable, l'adsorption de l'eau et de l'alcool étant compétitives – avec un léger avantage pour l'isopropanol d'après ces calculs, en raison de facteurs enthalpiques. Remarquons que l'enthalpie libre pour l'adsorption est significativement inférieure à celle de la réaction de substitution. Il est donc possible d'en conclure qu'entre l'adsorption sur un site libre et le déplacement d'une molécule d'eau, la première solution est thermodynamiquement plus probable.

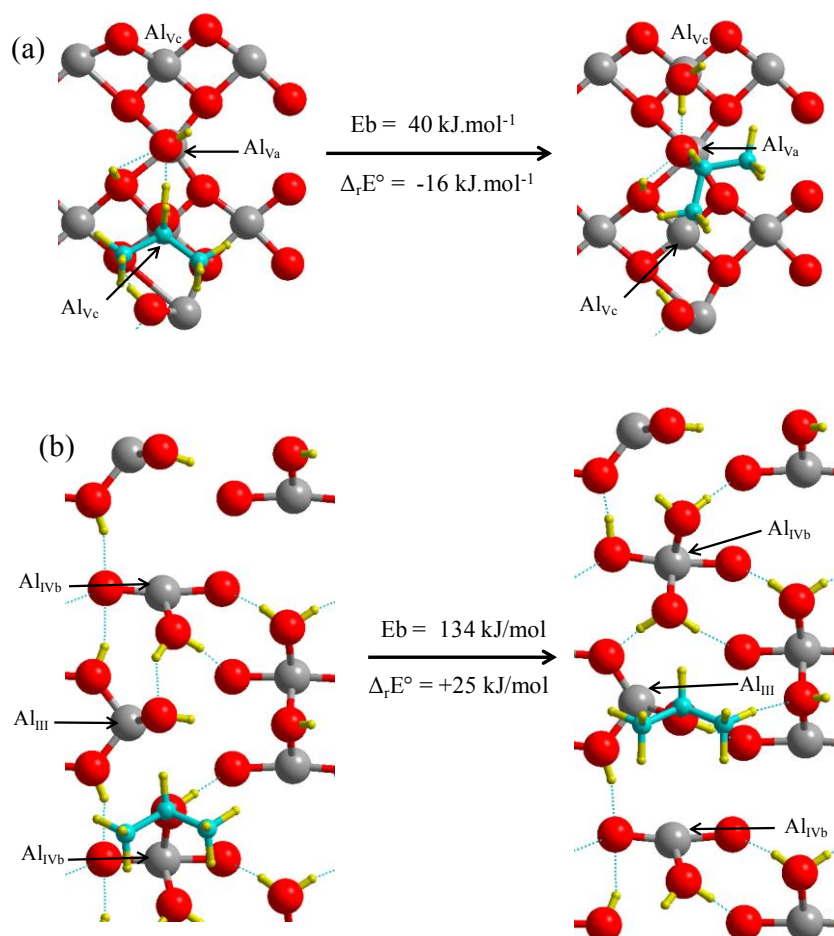
b- Faisabilité cinétique

Figure IV-25 : Déplacement d'une molécule d'eau par une molécule d'isopropanol étudié par la méthode NEB (a) sur la surface (100) (4.0 OH.nm^{-2}) (b) surface (110) 12.0 OH.nm^{-2} (modèle Digne et coll.^{1,20}). E_b désigne l'énergie de barrière calculée par la méthode NEB entre les états de part et d'autre de la flèche, et $\Delta_r E^\circ$ la variation molaire d'énergie électronique et nucléaire entre les deux états.

Le déplacement d'une molécule d'eau isolée adsorbée sur le site Al_{Va} de la surface (100) par une molécule d'isopropanol adsorbée sur le site adjacent Al_{Vc} a été examiné en utilisant la méthode NEB de détermination d'états de transition. Le résultat est indiqué sur la Figure IV-25-(a). La réaction est énergétiquement favorable, et faiblement activée (l'énergie de barrière est calculée égale à 40 kJ.mol^{-1}). On peut en conclure que la présence de molécules d'eau isolées adsorbées sur le site Al_{Va} de la surface (100) ne prive pas l'accès de ce même site à une molécule d'isopropanol.

Ce même type de calcul a été réalisé sur la surface (110) partiellement hydratée afin de savoir si le site Al_{III} , identifié comme étant le plus réactif sur cette surface, est accessible à

une molécule d'isopropanol malgré la présence d'une molécule d'eau. Dans les conditions expérimentales après le prétraitement, la surface est supposée hydratée à hauteur de 50 % ($9,0 \text{ OH.nm}^{-2}$). Dans cet état d'hydratation, le groupe OH porté par l'atome Al_{III} est en forte interaction hydrogène avec la molécule d'eau portée par l'atome adjacent Al_{IVb} . Le déplacement de l'isopropanol sur Al_{III} nécessite donc le déplacement de deux groupements hydroxyles en interaction hydrogène. Le résultat du calcul (exécuté sur la surface moins stable issue des travaux de Digne – sans reconstruction de surface) est présenté sur la Figure IV-25-(b). La réaction de déplacement est beaucoup plus activée dans ce cas que dans le cas d'une molécule isolée sur la surface (100). Ainsi, on conclut que l'accès au site Al_{III} est susceptible d'être effectivement prévenu par la présence d'eau pré-adsorbée. La force de la liaison O- Al_{III} ainsi que le fait que deux molécules d'eau en interaction doivent être déplacées, et non plus une seule, peuvent expliquer la différence de comportement entre les facettes (110) et (100) à cet égard.

Les structures des complexes activés correspondants sont données dans le Tableau A2 en Annexe.

IV-2-6- Calcul des fréquences de vibration des espèces adsorbées

Le calcul des fréquences de vibration a été entrepris pour un certain nombre des structures mentionnées aux paragraphes précédents. Un ensemble représentatif de résultats est reproduit dans le Tableau A1 en Annexe. Les résultats sont délicats à interpréter, dans la mesure où l'isopropanol possède un nombre important de fréquences de vibration, de même que la surface elle-même quand elle est hydroxylée. Par ailleurs, l'anharmonicité des vibrations n'étant pas prise en compte, une comparaison directe avec les résultats expérimentaux n'est pas envisageable. Il a été tenté de comparer les données obtenues avec les résultats d'un calcul de fréquence opéré sur l'isopropanol en phase gaz dans les mêmes conditions. Un examen global de ces données permet d'isoler quelques critères permettant de distinguer, du point de vue des fréquences de vibration, une adsorption moléculaire d'une adsorption dissociative. Ils sont rassemblés dans le

Tableau IV-9. Le type de déplacement des bandes par rapport à la phase gazeuse est indiqué en couleur sous les valeurs de fréquences calculées (moyenne ou intervalle sur un certain nombre de modèles du même type).

Tableau IV-9 : Analyse des calculs des fréquences de vibration harmoniques

Mode d'adsorption	Fréquences ν -CH (cm^{-1})	Fréquence ν -CO (cm^{-1})
$i\text{PrOH}_{(\text{g})}$	[3048 - 2890]	929
Moléculaire	[3068 - 2950] Déplacement hypsochrome	926 Peu de déplacement
Alcoolate monodentate	[3049 - 2895] Peu de déplacement	995 Fort déplacement hypsochrome
Alcoolate bidentate	[3053 - 2904] Léger déplacement hypsochrome	965 Déplacement hypsochrome moyen

Si l'analyse reste qualitative, observons néanmoins que, pour ce qui concerne la distinction entre l'adsorbat moléculaire ou l'alcoolate, les résultats observés sont qualitativement en accord avec la littérature pour ce qui concerne les déplacements des fréquences de vibration d'élongation C–H (fréquences plus élevées pour le moléculaire que pour l'alcoolate).⁸ Néanmoins, ces déplacements sont faibles en regard de l'incertitude attendue pour ce type de calculs. Notons en outre que le déplacement expérimental observé par rapport à la phase gaz est également faible (environ 10 cm^{-1}), et une conclusion ferme sur base de ces fréquences est donc délicate. Les déplacements des fréquences de vibration d'élongation C–O calculés sont plus marqués, et sont conformes aux résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'autres alcools (méthanol par exemple) et sur d'autres solides que l'alumine gamma (*cf.* I-3-2-b-).^{18,21–23} Malheureusement, il nous a été impossible de les détecter expérimentalement en raison de la présence des bandes de structure de l'alumine gamma qui saturent le signal dans la zone concernée (jusqu'à 1100 cm^{-1}).

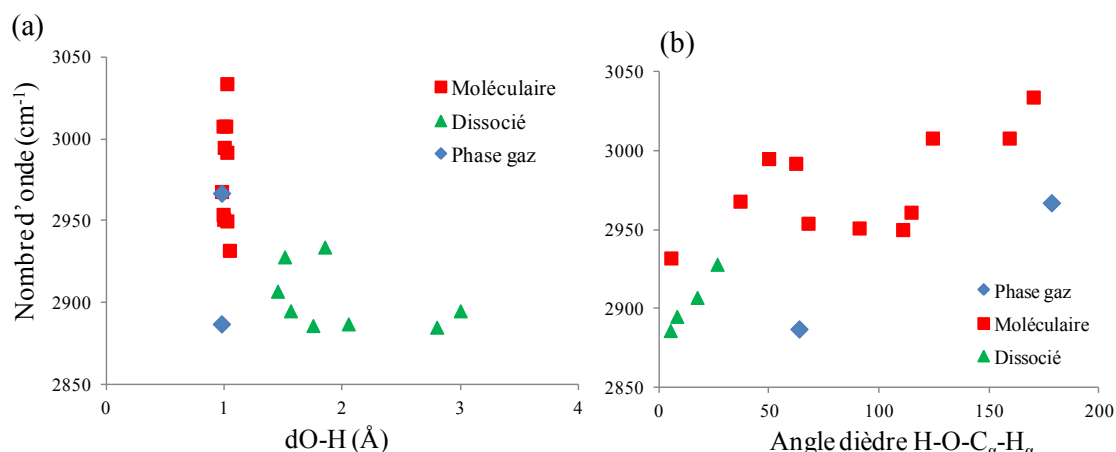


Figure IV-26 : Fréquence de vibration d'élongation $\nu\text{-C}_\alpha\text{-H}_\alpha$ en fonction de (a) la distance O-H (b) l'angle dièdre H-O-C $_\alpha$ -H $_\alpha$.

La vibration d'élongation $\text{C}_\alpha\text{-H}_\alpha$ a fait l'objet d'une attention particulière. L'analyse de la bibliographie semble indiquer qu'elle est affectée par le type d'adsorption de l'alcool, mais les résultats reportés ici indiquent qu'elle dépend également en phase gaz de la symétrie de l'alcool – caractérisée par l'angle dièdre H-O-C $_\alpha$ -H $_\alpha$. Les fréquences de vibration $\text{C}_\alpha\text{-H}_\alpha$ d'un certain nombre de modèles d'isopropanol adsorbés de manière moléculaire ou dissociée ont été calculées par DFT. Elles sont représentées sur la Figure IV-26 en fonction de deux paramètres :

- (a) la distance O-H, qui caractérise le caractère moléculaire ou dissocié de l'adsorption ;
- (b) l'angle dièdre H-O-C $_\alpha$ -H $_\alpha$, qui affecte la valeur de la fréquence en phase gaz.

Les résultats semblent faire apparaître que la fréquence est là encore plus élevée pour les modes d'adsorption moléculaire que pour les modes dissociés. De plus, l'angle dièdre semble également avoir une influence dans le cas de l'adsorption moléculaire (il a peu de signification dans les modes dissociés pour lesquels la distance O-H est trop importante). Les deux facteurs contribuent donc à la position de la bande. Néanmoins, le centre des distributions des fréquences calculées pour les adsorbats moléculaires et dissociés sont proches des fréquences de vibration de l'alcool en phase gazeuse en symétrie respectivement C_s et C_1 (également reportées sur la Figure IV-26). Les deux fréquences étant observées pour l'alcool adsorbé, cette analyse ne permet pas de conclure quant à la prédominance de l'un ou l'autre des modes d'adsorption.

IV-2-7- Adsorption des produits de réaction

L'adsorption des produits de réaction potentiels – nommément le propène, l'acétone et le diisopropyléther – a également été modélisée, et les énergies correspondantes sont rassemblées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. Pour l'acétone et l'éther, les modes d'adsorption dans lesquels l'atome d'oxygène de la molécule forme une liaison avec un atome d'aluminium acide de Lewis de la surface sont les seuls isolés (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**-(a) et (b)). L'acétone, une fois adsorbée, se place dans une conformation inclinée avec un angle Al-O-C de l'ordre de 130° , tandis que l'éther minimise les interactions stériques entre ses deux groupes organiques et la surface.

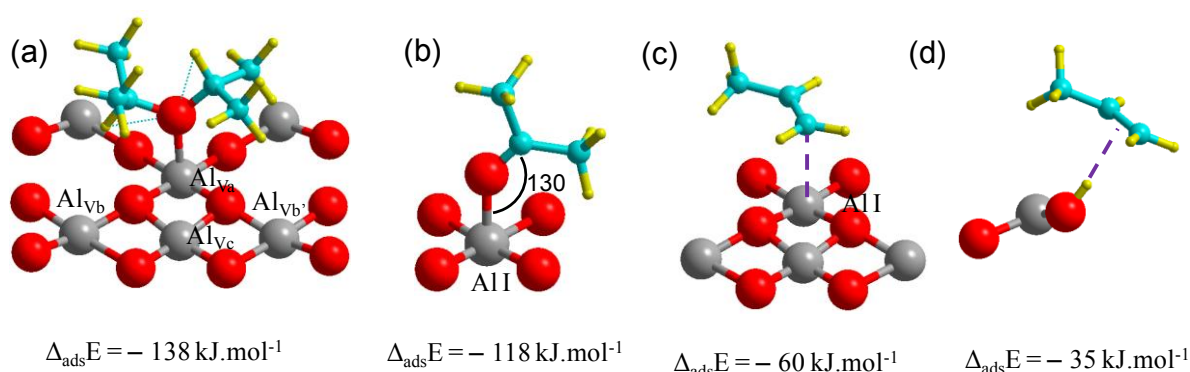


Figure IV-27 : Modes représentatifs de l'adsorption des produits de réaction (a) diisopropyléther (b) acétone (c) propène, système π vers Al_V (d) propène, système π vers H.

Tableau IV-10 : Energies d'adsorption des différents produits de réaction.

Adsorbat	Ether	Acétone		Propène		
	$\text{O} \rightarrow \text{Al}_V$	$\text{O} \rightarrow \text{Al}_V$	$\pi \rightarrow \text{Al}_{III}$	$\pi \rightarrow \text{Al}_{IV}$	$\pi \rightarrow \text{Al}_V$	$\pi \rightarrow \text{H}$
$\Delta_{\text{ads}}E \text{ (kJ/mol)}$	-138	-118	-120	-100	-60	-35

Le cas du propène a été regardé plus en détail. Dans le mode d'adsorption favorisé, le système π du propène pointe vers un atome d'aluminium acide de Lewis (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**-c). La coordinence dudit atome d'aluminium, de même que les interactions stériques entre le groupement méthyle et la surface, ont une grande influence sur l'énergie d'adsorption calculée. Le système π peut aussi pointer vers un atome d'hydrogène

(d'un groupement hydroxyle par exemple), mais l'adsorption est alors moins forte (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**-d). D'une manière générale, il est à remarquer que le propène affiche une énergie d'adsorption notablement inférieure en valeur absolue à celle de l'isopropanol sur un site équivalent (la différence étant au moins égale à 50 kJ.mol^{-1}).

Enfin, on notera que le site d'adsorption privilégié, sur chacune des surfaces déshydratée, semble, pour les cas étudiés, indépendant de la molécule adsorbée (eau y compris) :

- Aluminium tricoordiné Al_{III} sur la surface (110) ;
- Site Al_{Va} sur la surface (100)

Ce dernier n'est pas différent en termes de coordination des autres Al_{V} présents sur cette face. Néanmoins, la densité d'états dans la bande de conduction projetée sur cet atome est particulièrement élevée, comme cela a pu être montré par Digne et coll.²⁰ ou par Jenness et coll.,²⁴ ce qui explique vraisemblablement l'affinité des molécules oxygénées pour ce site. Le lien entre cette propriété et l'environnement de l'atome est difficile à expliciter simplement.

IV-3- Discussion – Comparaison modélisation et expérience

Les résultats de modélisation moléculaire présentés ci-dessus peuvent se résumer de la manière suivante. L'adsorption de l'isopropanol est énergétiquement favorable selon un mode dissocié (sous forme d'alcoolate) sur les surfaces déshydratées. L'adsorption sur une surface hydratée tend à favoriser une adsorption sous forme moléculaire et entraîne une énergie d'adsorption moins favorable. La surface (110) déshydratée semble être la plus à même d'accueillir l'isopropanol. En supposant que les surfaces sont dans leur état thermodynamiquement le plus stable à 450 °C, et qu'il n'y a pas réhydratation au cours de la remise à température ambiante, la surface (100) est totalement déshydratée, et l'adsorption est favorable selon un mode alcoolate, tandis que la surface (110) est partiellement hydratée et permet une adsorption moléculaire. Ces deux modes ont des enthalpies et entropies d'adsorption proches. On peut donc considérer qu'il y a coexistence de ces deux modes. Notre étude a permis, grâce à un traitement thermodynamique des résultats obtenus, de calculer l'entropie d'adsorption de l'isopropanol, ce qui à notre connaissance n'a jamais été rapporté dans la littérature. Enfin, la possibilité de déplacement de l'eau adsorbée par l'isopropanol a été examinée. Il ressort que si l'isopropanol peut déplacer une molécule d'eau isolée, il est plus difficile de le faire lorsque ladite molécule d'eau est impliquée dans un fort réseau de liaisons hydrogène.

Les résultats de spectroscopie infrarouge indiquent l'existence de deux modes d'adsorption de l'isopropanol sur alumine γ : une adsorption forte, selon un mode plutôt de type alcoolate d'après les déplacements de bande ν -CH₃, observable dès les plus faibles recouvrements en isopropanol examinés, et un mode d'adsorption faible, de type adsorption par liaison hydrogène, observable lorsque la surface arrive à saturation en isopropanol. L'examen des modifications du massif des bandes de vibration d'élongation ν -OH des hydroxyles de surface mène à proposer la coexistence d'espèces adsorbées sur les différentes surfaces de l'alumine. Par ailleurs, des indices permettant de supposer le déplacement de groupements hydroxyles de surface par l'isopropanol ont été enregistrés.

Les principales tendances indiquées par les résultats de spectroscopie et de modélisation semblent en accord (coexistence d'espèces sur les faces de l'alumine, déplacement de molécules d'eau par l'isopropanol en phase gazeuse), et l'étude par DFT apporte un éclairage aux résultats expérimentaux. Néanmoins, la comparaison des résultats de spectroscopie infrarouge et de modélisation moléculaire est grandement compliquée par plusieurs facteurs :

- les difficultés d'attribution des bandes de vibration d'élongation ν -OH des hydroxyles de surface de l'alumine ;
- le masquage de la bande de vibration ν -C-O de l'isopropanol par les bandes de structure de l'alumine ;
- la difficulté à attribuer nettement les déplacements des fréquences de vibration d'élongation ν -C-H de l'alcool aux différents modes d'adsorption : les vibrations des groupes méthyles connaissent des déplacements faibles en regard de la précision que l'on peut attendre de la méthode de calcul, et l'analyse de la bande de vibration ν -C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$ est compliquée par l'effet de la symétrie de la conformation de l'isopropanol dont l'influence paraît sensible en phase gaz comme en phase adsorbée.

Pour ces raisons, la spectroscopie infrarouge en transmission ne permet pas d'obtenir des résultats suffisamment marqués concernant l'adsorption de l'isopropanol sur l'alumine γ . Des expériences complémentaires de microcalorimétrie, qui sont en cours d'acquisition mais n'ont pas pu être finalisées au moment du dépôt du présent manuscrit pourraient apporter des informations complémentaires quantitatives sur la force de l'adsorption de l'isopropanol sur la surface de l'alumine gamma. *A fortiori*, la spectroscopie *operando* en réflexion diffuse ne permet pas d'apporter d'information précise quant aux espèces effectivement réactives.

IV-4- Conclusion

Dans ce chapitre, l'adsorption de l'isopropanol sur l'alumine γ a été abordée selon une approche mixte expérimentale et théorique. L'étude expérimentale a été menée par spectroscopie infrarouge. De faibles variations dans le massif des bandes de vibration d'élongation CH sont enregistrées lors de l'adsorption, mais l'analyse des résultats est rendue complexe par plusieurs facteurs : difficulté d'attribution des bandes CH de l'alcool, masquage de la bande de vibration d'élongation CO par les bandes de structures de l'alumine. L'étude suggère l'existence de deux modes distincts d'adsorption : un mode fortement lié, par formation d'une liaison Al-O, et un mode faiblement lié par liaisons hydrogène. En parallèle, les modes d'adsorption de l'isopropanol sur les surfaces majoritaires (100) et (110) de l'alumine ont été étudiés par DFT, et une analyse thermodynamique a été menée.

Même si la comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques est compliquée par certains facteurs, il semble tout de même exister plusieurs points de convergence. Ainsi, les deux approches semblent indiquer que l'adsorption peut se faire sur les deux principales facettes de manière équivalente. Par ailleurs, des indices indiquant que l'isopropanol peut déplacer certaines molécules d'eau pré-adsorbées existent. La modélisation montre que cela est possible pour des molécules d'eau isolées, mais plus difficile lorsque les molécules sont impliquées dans un fort réseau de liaisons hydrogène.

En tout état de cause, les résultats présentés dans cette partie ne renseignent pas sur la réactivité des différents modes d'adsorption identifiés. De plus, les deux surfaces de l'alumine ne sont pas discriminées par l'adsorption. Une étude de réactivité est menée dans les chapitres suivants pour aborder ces questions, toujours selon une approche mixte expériences-théorie. Les modèles de surfaces d'alumine et les modèles les plus stables d'isopropanol adsorbé sur celles-ci fournissent des états initiaux plausibles pour la construction de chemins réactionnels vers la formation des produits de déshydratation.

IV-5- Références

- (1) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.
- (2) Raybaud, P.; Costa, D.; Corral Valero, M.; Arrouvel, C.; Digne, M.; Sautet, P.; Toulhoat, H. *J. Phys. - Condens. matter* **2008**, *20*, 064235.
- (3) Koerin, R. Thèse de doctorat : Influence du mode de synthèse de la boehmite sur l'état de surface de l'alumine gamma mise en forme, Université de Caen Basse Normandie - IFPEN, 2014.
- (4) Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokidis, X.; Toulhoat, H.; Le Loarer, J.-L.; Jolivet, J. P.; Froidefond, C. In *Handbook of Porous Materials*; Wiley-VCH, Ed.; Weinheim, 2002; p. 1591.
- (5) Saad, A. B. M.; Ivanov, V. A.; Lavalley, J. C.; Nortier, P.; Luck, F. *Appl. Catal. A* **1993**, *94*, 71–83.
- (6) Haber, J.; Machej, T.; Derewi, M.; Janik, R.; Kry, J.; Sadowska, H.; Janas, J. *Catal. Today* **1999**, *54*, 47–55.
- (7) Digne, M.; Raybaud, P.; Sautet, P.; Guillaume, D.; Toulhoat, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2577–2582.
- (8) Lavalley, J.-C.; Caillod, J.; Travert, J. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2083.
- (9) Knözinger, H.; Stübner, B. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1526–1532.
- (10) Dobrowolski, J. C.; Ostrowski, S.; Kołos, R.; Jamróz, M. H. *Vib. Spectrosc.* **2008**, *48*, 82–91.
- (11) Phung, T. K.; Lagazzo, A.; Rivero Crespo, M. Á.; Sánchez Escribano, V.; Busca, G. *J. Catal.* **2014**, *311*, 102–113.
- (12) Moravek, V.; Kraus, M. *J. Catal.* **1984**, *87*, 452–460.
- (13) Matyshak, V. A.; Berezina, L. A.; Sil'chenkova, O. N.; Tret'yakov, V. F.; Lin, G. I.; Rozovskii, A. Y. *Kinet. Catal.* **2009**, *50*, 111–121.
- (14) Wischert, R.; Laurent, P.; Copéret, C.; Delbecq, F.; Sautet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14430–14449.
- (15) Joubert, J.; Delbecq, F.; Sautet, P.; Le Roux, E.; Taoufik, M.; Thieuleux, C.; Blanc, F.; Copéret, C.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9157–9169.
- (16) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.

- (17) Feng, G.; Huo, C.-F.; Deng, C.-M.; Huang, L.; Li, Y.-W.; Wang, J.; Jiao, H. *J. Mol. Catal. A* **2009**, *304*, 58–64.
- (18) Busca, G.; Rossi, P. F.; Lorenzelli, V.; Benaissa, M.; Travert, J.; Lavalley, J. C. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5433.
- (19) Moravek, V.; Kraus, M. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1985**, *50*, 1168.
- (20) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.
- (21) Deo, A. V.; Chuang, T. T.; Dalla Lana, I. G. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 234–239.
- (22) Montagne, X.; Lynch, J.; Freund, E.; Lamotte, J.; Lavalley, J.-C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1987**, *83*, 1417.
- (23) Bensitel, M.; Saur, O.; Lavalley, J.-C. *Mater. Chem. Phys.* **1991**, *28*, 309.
- (24) Jenness, G. R.; Christiansen, M. A.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G.; Gorte, R. J. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12899–12907.

Chapitre V - Etude mécanistique de la réactivité de l'isopropanol sur systèmes aluminiques

“Kinetic studies (in the broadest sense of the term) have a definite contribution to make to the understanding of cell phenomena, but naturally they cannot stand by themselves. [...] And yet it is only by studying function that we can understand function, so that the kinetic aspect must be allowed to retain its place and assigned its part in the unraveling of the great mystery.”

Cyril N. Hinshelwood, *Journal of the Chemical Society*, 1947

Ce chapitre expose les résultats de l'étude de la réactivité de l'isopropanol sur des matériaux aluminiques. Une étude cinétique expérimentale est menée sur l'alumine γ , l'alumine δ et l'alumine γ dopée au sodium. En parallèle, les chemins réactionnels menant à la formation des deux produits de la réaction (propène et diisopropyléther) sont étudiés par modélisation moléculaire sur les deux surfaces majoritaires de l'alumine γ (100) et (110). Les résultats des calculs sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus afin d'identifier les sites actifs et les chemins réactionnels les plus probables. Le rôle de l'eau initialement présente sur la surface ou adsorbée dans le cours de la réaction est également abordé. Les résultats expérimentaux sont pour partie issus des travaux de stage de Master 2 de Johnny Abboud intitulé « Etude cinétique de la transformation de l'isopropanol catalysée par des oxydes à base d'alumine », qui ont été co-encadrés par Kim Larmier et Anne-Félicie Lamic-Humblot.

Cette étude a fait l'objet d'une publication publiée dans *ACS Catalysis* 2015, 5, 4423-4437 (DOI:10.1021/acscatal.5b00723), qui constitue l'essentiel de ce chapitre. Pour des raisons de lisibilité, certains éléments des Informations Supplémentaires de l'article ont été intégrés dans le corps du texte.

Mechanistic investigation of isopropanol conversion on alumina catalysts: location of active sites for alkene / ether production

Kim Larmier,^{*1,2,3} Céline Chizallet,^{*3} Nicolas Cadran,³ Sylvie Maury,³ Johnny Abboud,^{1,2}
Anne-Félicie Lamic-Humblot,^{1,2} Eric Marceau,^{*1,2} Hélène Lauron-Pernot^{1,2}

¹ Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 7197 CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, F-75005, Paris, France.

² CNRS, UMR 7197 CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, F-75005, Paris, France.

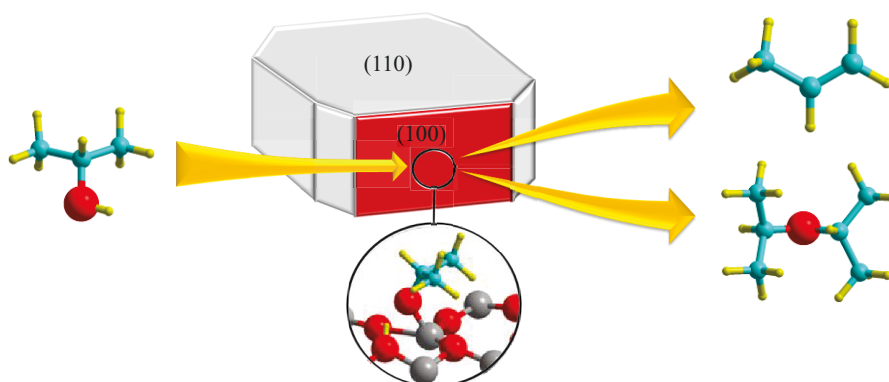
³ IFP Energies nouvelles, Direction Catalyse et Séparation, Rond-Point de l'échangeur de Solaize, 69360 Solaize.

* Corresponding authors:

- Kim Larmier, Tel : +33 1.44.27.55.12 ; e-mail: kim.larmier@upmc.fr

- Céline Chizallet, Tel: +33 4.37.70.22.42 ; e-mail: celine.chizallet@ifpen.fr

- Eric Marceau, Tel : +33 1.44.27.60.04 ; e-mail: eric.marceau@upmc.fr



ABSTRACT:

Alcohol dehydration is of prominent relevance in the context of biomass conversion. This reaction can be efficiently catalyzed by alumina surfaces, but the nature of active sites, the mechanisms involved and the key parameters to tune both the activity and the alkene / ether selectivity remain a matter of debate. In the present paper, isopropanol dehydration to propene and diisopropylether over γ -alumina, δ -alumina and sodium-poisoned γ -alumina was investigated through a combined experimental and theoretical study. The experimental kinetic study shows that dehydration occurs following the same reaction mechanism on all materials, although γ -alumina activated above 450 °C exhibits the highest density of active sites and the highest global activity. Results suggest that all the reaction pathways involved in dehydration require the same set of adjacent active sites located on the (100) facets of γ -alumina. DFT transition state calculations of the formation of propene and diisopropylether on the main terminations of alumina, (110) and (100), were also performed. The less activated pathways for both the formation of the olefin (E2 mechanism) and the formation of the ether (S_N2 mechanism) were found on a Al_V Lewis acidic site of the (100) termination, with calculated activation enthalpies (125 and 112 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for propene and diisopropylether formation, respectively) in good agreement with the experimental values (128 and 118 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively). The higher or lesser selectivity toward propene or ether appears to originate from significantly different activation entropies. The effect of co-adsorbed sodium on the reaction is linked to the poisoning of Al sites by neighboring, Na-stabilized OH groups, but no influence of sodium on distant sites is evidenced. Reaction temperature is identified as the main key parameter to tune alkene / ether selectivity rather than morphology effects, which in turn affect drastically the number of available active sites, and thus catalytic activity.

Keywords. γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , sodium poisoning, isopropanol, alcohol dehydration, propene, diisopropylether, Density Functional Theory, kinetics, activation energy, entropy.

V-1- Introduction

The upgrading of lignocellulosic biomass by thermochemical or biochemical methods yields oxygenated species which can be successfully converted into platform chemicals or fuels through processes involving heterogeneous catalysis.¹⁻⁴ In particular, the hydrolysis of cellulose and subsequent fermentation of sugars lead to short chain alcohols: mostly ethanol,^{5,6} but also n-propanol, iso-propanol, or butanol depending on the microorganisms selected for fermentation.⁷⁻⁹ Valuable alkenes and ethers are obtained by dehydration of alcohols on acidic catalysts:^{10,11} in the case of isopropanol, propene, mainly employed for the synthesis of polypropylene, and diisopropylether, which is used as an additive to some fuels (Figure V-1).

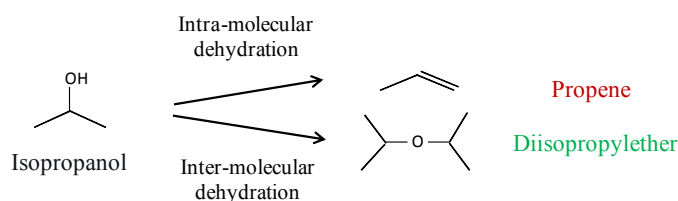
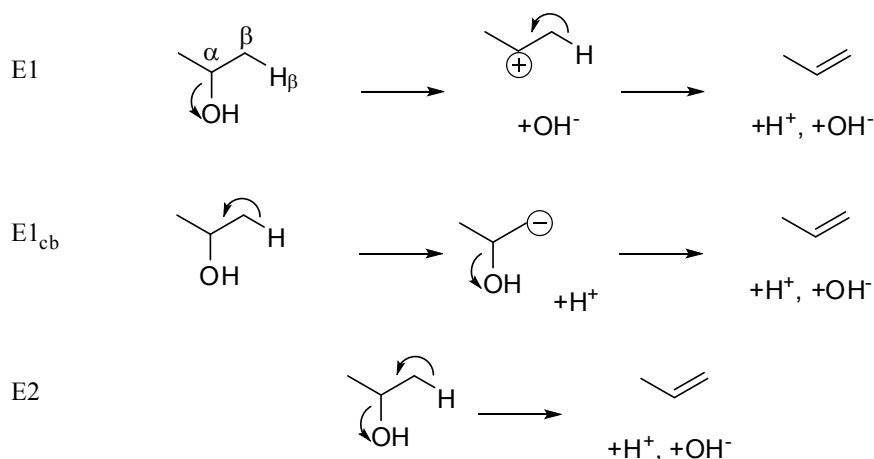


Figure V-1 : Dehydration pathways for isopropanol.

γ -alumina is a cost-effective and efficient catalyst for dehydration reactions, and as a consequence it is frequently used for application at the industrial scale. When starting from long-chain alcohols ($> C_4$), nearly exclusively alkenes are formed, but from short-chain alcohols, both alkenes and ethers can be obtained.¹²⁻¹⁴ In the case of isopropanol, propene is the major product while diisopropylether is a by-product.¹² In terms of atom economy, understanding the main factors governing the alkene-to-ether selectivity is of particular importance for a rational design of the catalyst.

Formation of propene:



Formation of diisopropylether

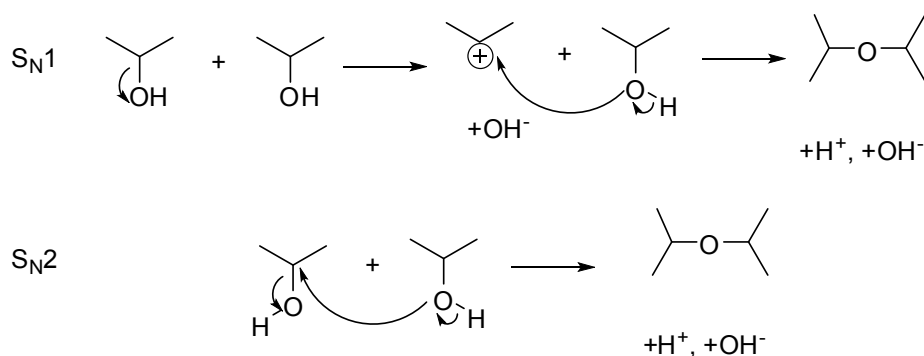


Figure V-2 : Schematic representation of the potential mechanisms involved in the dehydration of isopropanol. For the sake of clarity, the surface is not represented, although it can stabilize the different species. In the present paper, we will use the following naming: α for the carbon atom bearing the hydroxyl group, and β for the nearest carbon atoms, with H_β the hydrogen atoms bound to C_β .

Knoezinger et al. dedicated an extensive set of experimental studies to the dehydration of various alcohols on alumina.^{12,15-24} The proposed reaction network included direct reactions (unimolecular dehydration for the alkene formation and bimolecular dehydration for ether formation, Figure V-2) and secondary reactions such as the decomposition of ether into alkene and alcohol.¹⁵ Several authors support the intervention of Lewis acidic sites (with alcoholate species adsorbed on Al atoms as intermediates²⁵⁻²⁸) and of surface basic sites, which must be strong enough to withdraw the β -hydrogen atom of the alcohol.²⁹ Ethers are usually considered to originate from a S_N2 mechanism (Figure V-2) involving intermediates adsorbed on acidic or basic sites.³⁰⁻³³ However, whether the two pathways are competitive or

not in terms of active sites, and on which facets of alumina these sites are located, has seldom been investigated. Kwak et al.²⁸ proposed that alkene is formed on the (100) terminations of γ -Al₂O₃, but did not consider the formation of ether. DeWilde et al.³⁴ proposed that ethylene and diethylether are formed on non equivalent acidic sites but did not suggest a preferential facet. How the alumina selectivities to alkene and ether depend on the material morphology remains to be unraveled.

In recent years, the mechanisms of alcohol (mainly ethanol) dehydration into alkenes on γ -alumina surfaces has been investigated by computational methods, with contradictory results.³⁵⁻⁴¹ Kwak et al.³⁶ supported a two-step mechanism for the alkene formation, but Vlachos et al.^{37-39,41} and Kostesky et al.⁴⁰ rather favored a concerted E2 mechanism (Figure V-2). Very few studies address the formation of ether, the selectivity issue, the potential coexistence of active sites on different facets, and compare experimental and DFT results. Roy et al.,³⁷ Kostesky et al.⁴⁰ and Kwak et al.³⁶ did not study the formation of ether, and DFT calculations were focused on a unique facet. Christiansen et al.³⁸ studied the mechanism of ethylene and diethylether formation on the (100) γ -Al₂O₃ surface only. Whether dehydration is oriented toward alkene or ether was derived from the relative stability of adsorbed intermediates as a function of temperature. Selectivity variations were not discussed on a quantitative basis, which is critical for the optimization of the catalyst. The other major termination, (110), was investigated by Jenness et al.,³⁹ but without considering dispersion forces and without comparing DFT results with experimental data. Christiansen et al.⁴¹ very recently compared DFT results with experimental measurements, but only considered dehydrated (111) terminations.

In the present paper, we will explicitly address the alkene-to-ether selectivity issue in the case of a secondary alcohol, isopropanol. We propose to combine experimental and theoretical approaches of the reactivity of isopropanol on γ -alumina in order to compare the potential activity of surface sites for both dehydration reactions on the two major facets of alumina, (100) and (110). We endeavor to shed light on the molecular aspects of these reactions by means of *ab initio* transition state calculations, and suggest intermediates, sites and mechanisms that reflect the tendencies evidenced by the kinetic study.

V-2- Experimental section and Methods

V-2-1- Materials

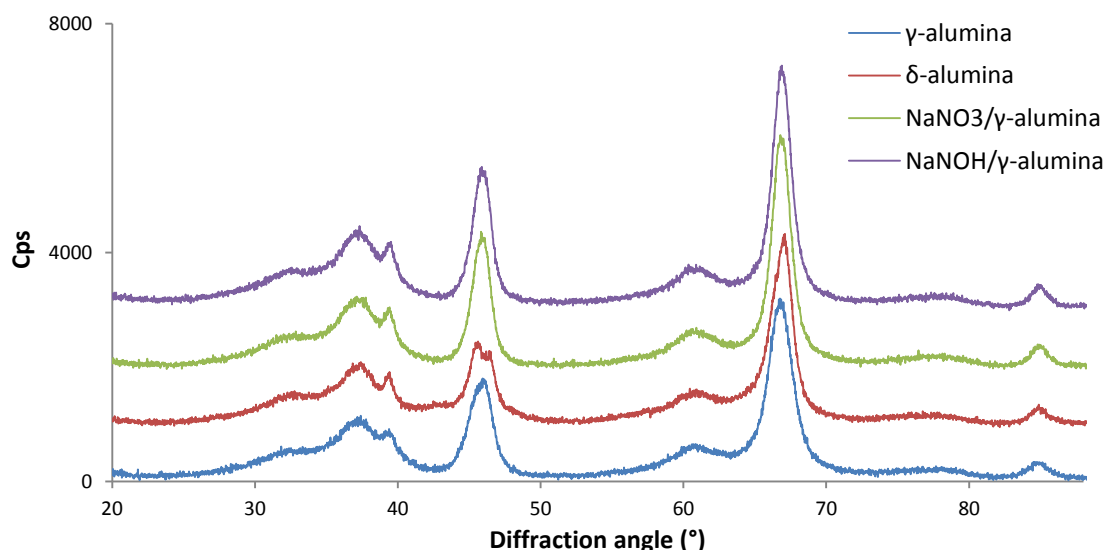


Figure V-3 : X-ray diffraction patterns of the four materials used throughout this study. For the sake of clarity, an offset has been applied to the diffractograms.

Four aluminic materials were employed in this study: a commercial γ -alumina, provided by Sasol (Puralox TH 100/150, specific surface area (S.S.A.) $145 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, Na content $< 50 \text{ ppm}$), a commercial δ -alumina (provided by AXENS, S.S.A. $140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, Na content $< 50 \text{ ppm}$), and two sodium doped γ -alumina samples. The latter ones were prepared by incipient wetness impregnation of γ -alumina with NaNO_3 (Sigma Aldrich) or NaOH (Sigma Aldrich) aqueous solutions, to achieve a 0.1 wt% sodium loading, and calcined at 650°C for 5 h under air ($5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$). To ensure better comparison of materials, the γ - and δ -alumina samples were also calcined at 650°C for 3 h prior to any catalytic experiment. It was checked by X-Ray Diffraction (XRD) that the γ - to δ - transition does not occur in these conditions (Figure V-3).

Table V-1: Structural and textural properties of the catalytic materials employed in this study.

	S.S.A. ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) ^a	Sodium content (ppm) ^b
γ - Al_2O_3	145	< 50
δ - Al_2O_3	140	< 50
γ - Al_2O_3 -0,1 % NaNO_3	138	870
γ - Al_2O_3 -0,1 % NaOH	140	900
Determined by: ^a the B.E.T. method, ^b elemental analysis.		

Aluminas were characterized by XRD (D8 Bruker diffractometer, Bragg-Brentano geometry, Cu K_α , $\lambda = 0.154056$ nm) and by nitrogen physisorption on a Belsorp-max apparatus (BEL Japan) at liquid nitrogen temperature. The specific surface area was calculated according to the B.E.T. method. Structural and textural properties of the aluminas are summed up in Table V-1; Na introduction did not change the S.S.A. and the structure of γ -alumina (Figure V-3). Chemical analysis was performed using ICP at the Vernaison Center of Chemical Analysis of CNRS. It was verified by XPS (SPEC PHOIS BOS BOMCD5, magnesium cathode, 300 W) that sodium is not detected on γ - and δ samples, but is detected for the Na-doped aluminas.

V-2-2- Catalytic tests

Catalytic experiments have been carried out in a quartz fixed-bed reactor. The materials were pressed into a wafer and crushed to get a particle size between 125 and 200 μm in order to avoid diffusional limitations. A given amount of the catalyst sample (between 4 and 80 mg) was diluted in SiC (same particle size, inert toward isopropanol dehydration below 350 $^\circ\text{C}$) and loaded into the reactor to form a catalytic bed of 0.1 mL (diameter: 1.00 cm, length: 0.13 cm). The axial Peclet number calculated for this reactor was close to zero (0.23) and its behavior could be approximated to that of a single Continuously Stirred Tank Reactor (CSTR) (see section II-1-3-b-). Reaction rates were calculated accordingly.

In a typical experiment, the catalyst was activated for 3 h at 450 $^\circ\text{C}$ (7.5 $^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) under nitrogen flow (Azote U Air Liquide, 20 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$) and cooled down under N_2 to the temperature of isopropanol dehydration ($T = 180$ to 220 $^\circ\text{C}$). Isopropanol (Sigma-Aldrich,

99%) was stored in a saturator whose temperature was set to 5°C in order to deliver a partial pressure of 1.5 kPa in the nitrogen flow (6.0 to 60.0 mL.min⁻¹). It was checked by varying the amount of catalyst loaded and the reactant flow rate that diffusion limitations were not observed in these conditions. Contact time was calculated by dividing the accessible volume (0.033 cm³ considering a close-packing of the grains) by the volumetric flow rate. The composition of the effluent was determined by gas chromatography (Perichrom®, Silocel 15 % TCEPE column, T_{oven} = 60 °C, T_{injector} = 200 °C, P_{injector} = 80 kPa). All data reported in this paper have been recorded under steady-state conditions (Figure V-4-(a) and (b)). The carbon content in the inlet stream was recovered in the outlet stream up to at least 97 % for any experiment, the missing content being mainly attributed to the experimental uncertainty (Figure V-4-(c)). Only propene and diisopropylether were detected.

Selectivity to diisopropylether was calculated with respect to isopropanol according to the formula

$$S_{diisopropylether} = \frac{2P_{diisopropylether}}{2P_{diisopropylether} + P_{propene}} \quad \text{Equation V-1}$$

The initial dehydration rate (r_0 , given in mol.m⁻².s⁻¹) was calculated at low contact time and low conversion (3 – 10 %) using the highest accessible flow rate (60 mL.min⁻¹). The initial rates of production of propene and diisopropylether ($r_{0,i}$) were calculated in the same way, and the activation energies and enthalpies were measured from the dependence of $r_{0,i}$ toward temperature (in the range 160 – 210 °C) by use of Arrhenius and Eyring plots – ($\ln(r_{0,i})=f(1/T)$) and ($\ln(r_{0,i}/T)=f(1/T)$) respectively – the latter allowing more precise comparison with DFT calculated values.

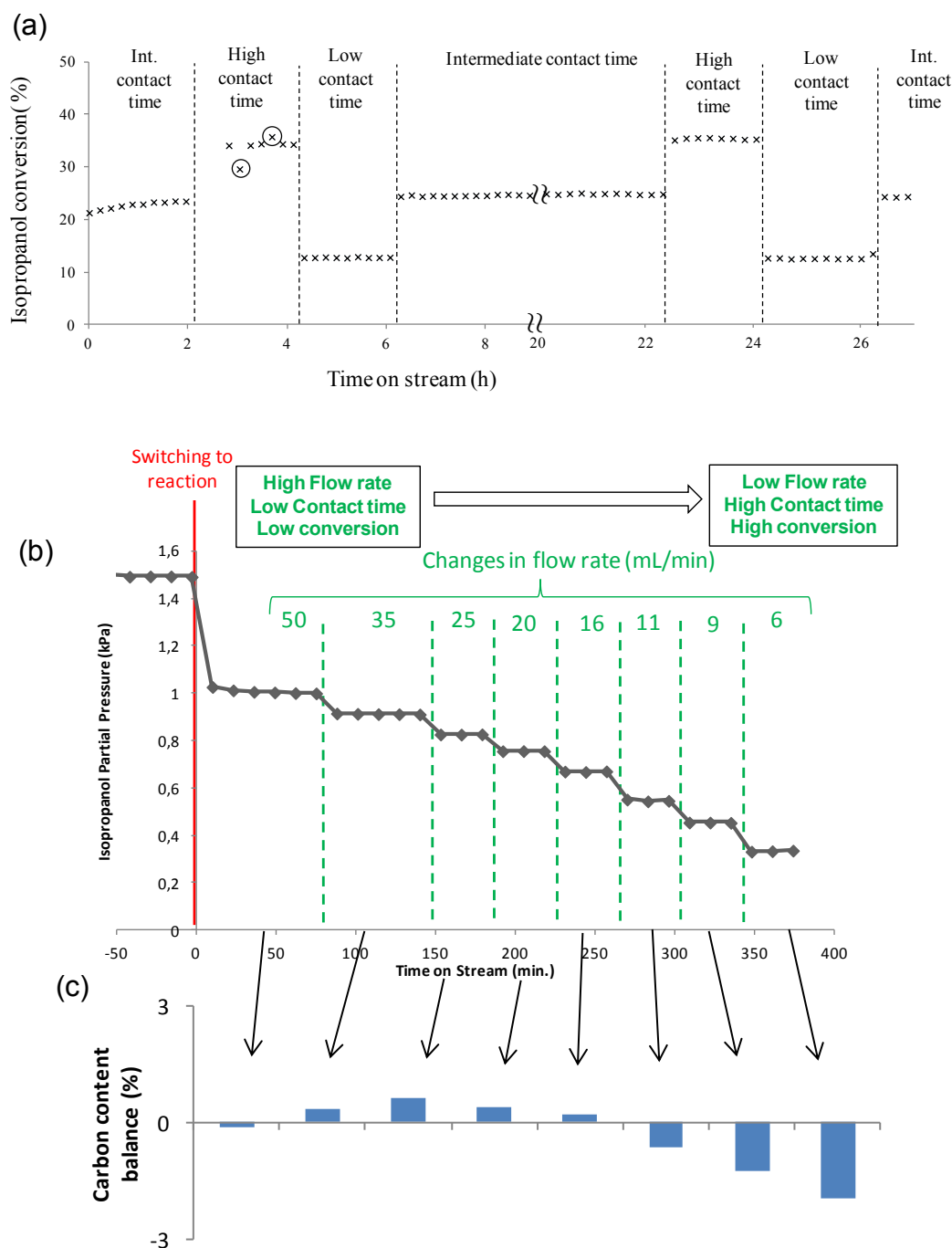


Figure V-4 : (a) Evolution of the isopropanol conversion with time-on-stream ($T_R = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, initial $P_{iPrOH} = 1.5\text{ kPa}$, $m_{cata} = 4.0\text{ mg}$, activated at $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3 h under N_2). At $t = 0$, the system was put under reaction conditions. Flow rate changes are marked with dotted lines. The encircled data points are related to instabilities in the flow rate regulation when the set value is low, and should not be considered. Intermediate contact time: $Q = 15.0\text{ cc.min}^{-1}$; high contact time: $Q = 8.0\text{ cc.min}^{-1}$; low contact time: $Q = 47.0\text{ cc.min}^{-1}$. (b) Typical set of experiments where contact time is progressively increased. (c) Corresponding carbon balance.

V-2-3- *Ab initio* calculations

The parameters used for the electronic and geometry optimizations and transition state calculations are given in section II-2-.

Figure V-5 shows a top view of the elementary cell of the surfaces in their dehydrated state (Figure V-5-(a),(b)) and partially hydrated state (Figure V-5-(c),(d)). The (100) dehydrated surface exhibits pentacoordinated aluminium atoms, denoted Al_{Va-c} , as well as 3- or 4-fold coordinated oxygen atoms (noted O_{3a-b} or O_4 , resp.) while the (110) dehydrated surface exhibits a tricoordinated aluminium ion (Al_{III}) and tetra-coordinated aluminium ions (Al_{IVa-b}).

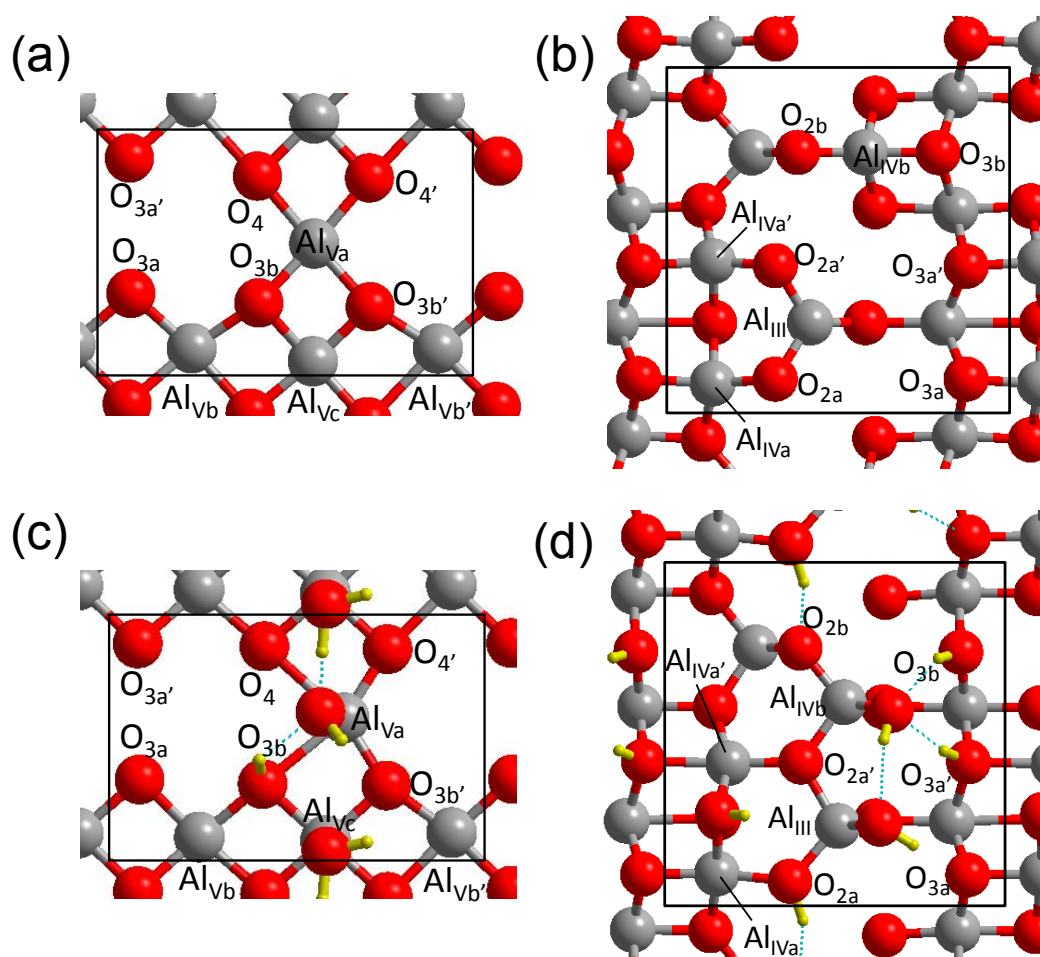


Figure V-5 : Elementary cells of γ -alumina surfaces (a) dehydrated (100) (b) dehydrated (110) (c) partially hydrated (100) (8.8 OH.nm^{-2}) (d) partially hydrated (110) (8.9 OH.nm^{-2}). The frame delimits the elementary cells. We used simulation cells containing 4 elementary cells (2×2). Only the upper layer is shown on the figure. Grey: Al, Red: O, Yellow: H.

Upon hydration, water can either dissociate to form hydroxyl groups (e.g. μ_1 -OH and μ_2 -OH, as shown on Figure V-5-(c),(d)) or adsorb in a non-dissociative way at higher water coverage (Figure V-5-(c): water molecules on the edge of the cell). Prime symbols refer to equivalent atoms in the dehydrated cells. The naming of the Al sites will be conserved when water coverage increases, even if the coordination of the atoms changes upon hydration. Finally, note that in order to limit lateral interactions effect between adsorbates, we used simulation cells doubled along the x and y axes (see caption of Figure V-5).

The adsorption of a molecule A in a given mode on a given surface in a given hydration state is defined by the reaction



The corresponding adsorption energy can be calculated by Equation V-2

$$\Delta_{ads}E(0\text{ K}) = E(\{A - \text{Surface}\}) - E(\{A\}) - E(A_{(g)}) \quad \text{Equation V-3}$$

where the different energies are the computed electronic and ionic energies of the different systems. The adsorption of a single isopropanol molecule corresponds to an isopropanol coverage of 0.53 and 0.37 $i\text{PrOH} \cdot \text{nm}^{-2}$ on the (100) and (110) surface models, respectively.

In order to assess the temperature-dependant behavior of the adsorbed water and the entropic contribution in the adsorption processes, thermodynamic calculations were carried out on adsorbed molecules. The change in any state function X (enthalpy, entropy or Gibbs free energy) associated to the adsorption reaction (Equation V-1) can be calculated through Equation V-4

$$\Delta_{ads}X(T,P) = X(\{A - \text{Surface}\})(T,P) - X(\{\text{Surface}\})(T,P) - X(A_{(g)})(T,P) \quad \text{Equation V-4}$$

where P is the partial pressure of the gas phase species. The procedure, fully described in section II-2-2- and A3-3- of the Appendix), involves the calculation of the vibrational contributions to the internal energy and entropy of the surface systems - with or without an adsorbed molecule. These calculations also allow access to the enthalpy and entropy change during an adsorption or reaction process. In a similar way, the activation enthalpy, entropy and free energy can be assessed by calculating the change in the given function (X) between the transition state and the initial state:

$$\Delta_r X^\ddagger(T) = X(\text{Transition state})(T) - X(\text{Initial state})(T) \quad \text{Equation V-5}$$

As we only consider surface reactions, activation enthalpies and entropies are calculated as follow :

$$\Delta_r H^\ddagger(T) \approx \Delta_r U^\ddagger(T) = E^\ddagger - E(\text{IS}) + U_{\text{vib}}^\ddagger(T) - U_{\text{vib}}(\text{IS})(T) \quad \text{Equation V-6}$$

$$\Delta_r S^\ddagger(T) = S_{\text{vib}}^\ddagger(T) - S_{\text{vib}}(\text{IS})(T) \quad \text{Equation V-7}$$

where E stands for the molar electronic and nuclear energy given by the DFT calculations, and U_{vib} and S_{vib} the molar vibrational energy and entropy, respectively, for the transition state (‡) and initial state (IS).

V-3- Results

V-3-1- Experimental results

a- Kinetic measurements on pure γ -alumina

All results reported below have been recorded under steady-state conditions (see Figure V-4). The evolution of partial pressures with contact time (accessible volume-to-flow rate ratio) at constant reaction temperature (200 °C) for the γ -alumina sample is shown on Figure V-6(a). As expected, increasing contact time causes isopropanol partial pressure to decrease. Propene partial pressure constantly increases with contact time, while diisopropylether partial pressure passes through a maximum before decreasing. As no other products are monitored, it can be assumed that diisopropylether is converted into propene and isopropanol, in line with the secondary reaction proposed by Knoezinger.¹⁵

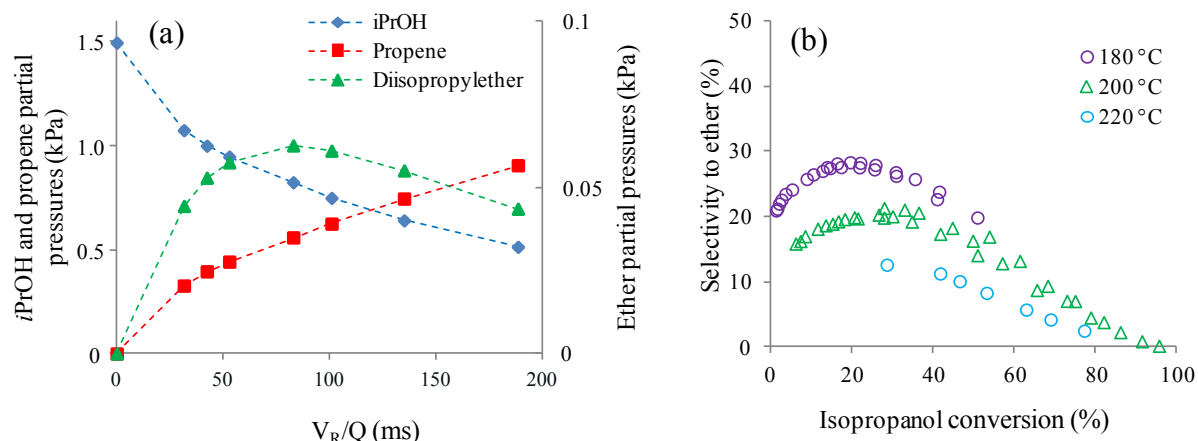


Figure V-6 : (a) Evolution of partial pressures with contact time (volume of the reactor V_R -to-flow rate Q ratio) for the γ - Al_2O_3 sample (reaction temperature 200 °C, initial $P_{\text{iPrOH}} = 1.5$ kPa, $m_{\text{cata}} = 30$ mg, ether partial pressure is displayed on the right axis for the sake of clarity); (b) Selectivity to ether vs. isopropanol conversion plot for the γ - Al_2O_3 sample at different reaction temperature (180, 200 and 220 °C).

Figure V-6-(b) displays the selectivity to ether as a function of the isopropanol conversion, recorded for different reaction temperatures (180, 200 and 220 °C). Low conversions could not be accessed at 200 and 220 °C due to the very low mass of catalyst and high flow rate that would be required. For the experiment at 200 °C (resp. 180 °C), this selectivity increases from around 10 % (resp. 20 %) up to a maximum around 20 % (resp. 30 %) for an isopropanol conversion of 30 % (resp. 25 %), and then decreases to the benefit of propene. Extrapolation at zero conversion at 180 °C leads to non-zero selectivities both for propene and ether (81 and 19 %, respectively), which shows that both products are formed from isopropanol through direct pathways at short contact times. Increasing the temperature decreases the selectivity to ether, which is consistent with previous observations.^{15,34}

Table V-2 : Measured activation energies (Arrhenius plot) and enthalpies (Eyring plot) for the formation of propene and diisopropylether on the different alumina-based catalysts. Coefficient of linear regression is displayed for each material, as well as the initial rate of conversion of isopropanol r_0 at 200 °C (under steady-state). See plots in Figure V-7.

	Formation of propene			Formation of diisopropylether			$r_0 @ 200^\circ\text{C}$ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)
	E _a	Δ _r H [‡]	R ²	E _a (kJ/mol)	Δ _r H [‡] (kJ/mol)	R ²	
	(kJ/mol)	(kJ/mol)					
γ-Al ₂ O ₃	133 ± 5	128 ± 5	0.9995	122 ± 5	118 ± 5	0.9992	9.28 · 10 ⁻⁸
δ-Al ₂ O ₃	138 ± 5	134 ± 5	0.9993	126 ± 5	122 ± 5	0.9999	4.41 · 10 ⁻⁸
γ-Al ₂ O ₃ –0.1 % NaNO ₃	136 ± 5	132 ± 5	0.9998	122 ± 5	118 ± 5	0.9995	1.72 · 10 ⁻⁸
γ-Al ₂ O ₃ –0.1 % NaOH	133 ± 5	129 ± 5	0.9992	120 ± 5	116 ± 5	0.9956	1.25 · 10 ⁻⁸

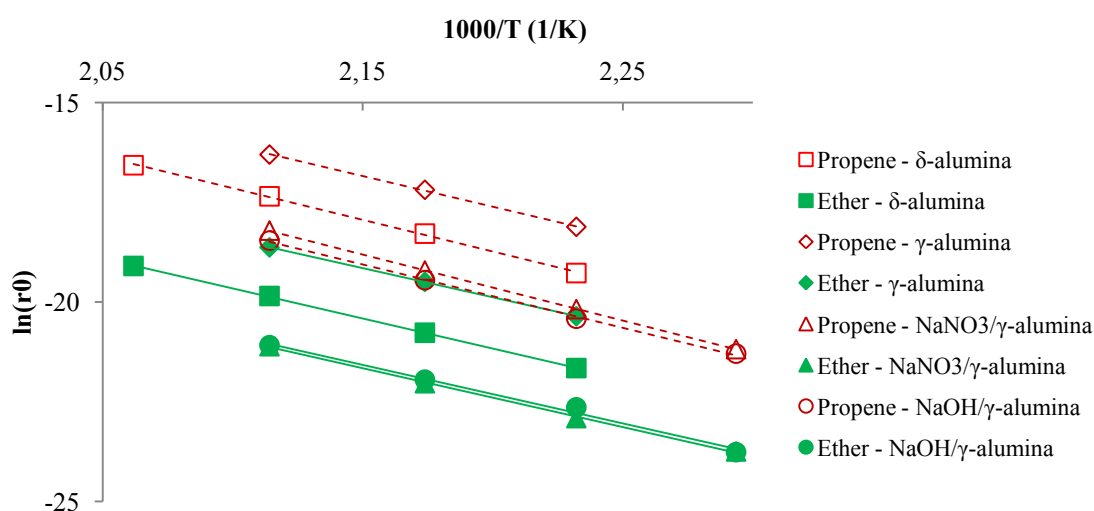


Figure V-7 : Arrhenius plots for the formation of ether and propene on the four investigated materials. r_0 is expressed in mol.m⁻².s⁻¹. Isopropanol conversion was kept below 8 %.

On the basis on these experiments, the apparent activation energies for the two direct dehydration routes were determined below 8 % of conversion, assuming that the secondary reaction has little effect at low isopropanol conversion (Table V-2 and Figure V-7). The formation of diisopropylether is slightly less activated (122 kJ.mol⁻¹) than the formation of propene (130 kJ.mol⁻¹), although it is the minor product of the reaction. This is in line with the observed temperature dependence of the selectivity.

These results confirm that at least three steps are necessary to fully describe the dehydration of isopropanol: the two direct routes for the formation of diisopropylether and propene, and the secondary reaction of diisopropylether conversion evidenced at longer contact time. At a given temperature, the position and value of maximum selectivity to ether as a function of isopropanol conversion should thus depend on the respective rates of these three steps. These rates are themselves functions of intrinsic reaction rates, characteristic of the active sites, and of the surface concentration of active sites. We adopted three strategies to vary the concentrations of these active sites:

- Changing the surface hydration state by changing the temperature of alumina activation;
- Changing the proportion of surface planes by switching to another transition alumina;
- Modifying the surface properties of γ -alumina by a chemical poisoning by sodium.

The kinetic study was carried out at the same reaction temperature in all cases (200 °C), so that the intrinsic rate constants characteristic of each site should not be modified between the different experiments.

b- Influence of the activation temperature

Changing the activation temperature is expected to modify the surface hydroxylation state, an increase in temperature leading to surfaces that expose a smaller number of OH groups and a larger number of Lewis acidic sites. The activation temperature was varied between 200 and 600 °C.

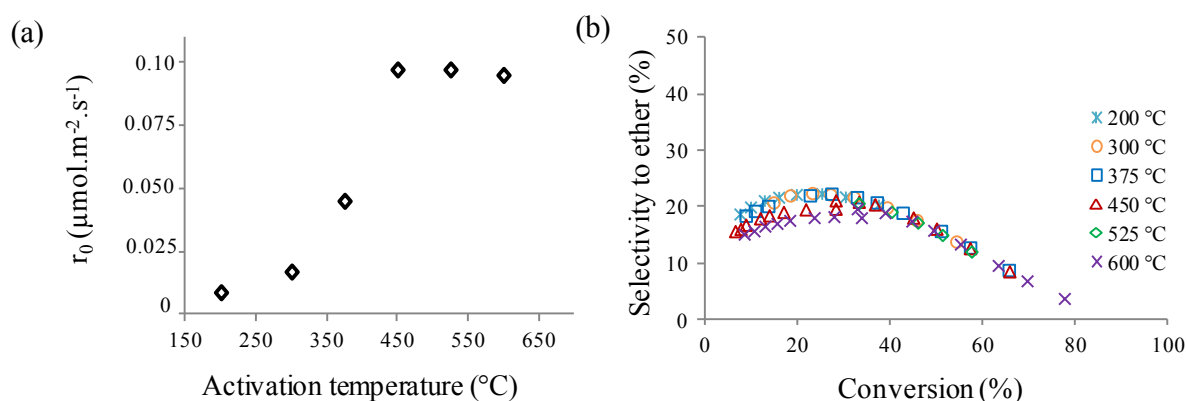


Figure V-8 : (a) Initial conversion rate of isopropanol r_0 on γ -Al₂O₃ activated at different temperatures. (b) Selectivity to diisopropylether vs. conversion plot monitored for γ -Al₂O₃ activated at different temperatures. Reaction temperature: 200°C; initial $P_{\text{IPOH}} = 1.5$ kPa. Isopropanol conversion at a given activation temperature is varied by means of contact time.

Figure V-8-(a) shows that the initial isopropanol dehydration rate at 200 °C (measured under steady-state conditions at low contact time and low conversion) increases with the activation temperature, being low when surfaces are originally highly hydroxylated, and reaching its maximum value for an activation temperature of at least 450 °C. This observation raises the question of pre-adsorbed water acting as an inhibitor for isopropanol conversion. Conversions are stable with time on stream, which indicates that water produced by the reaction does not accumulate on active sites. OH groups remaining after an activation at low temperature seem to have a different effect, as isopropanol is not able to displace them – otherwise activity should be ultimately leveled whatever the initial activation temperature. Cooperative effects, such as strong hydrogen bonding between neighboring OH groups, may be invoked to account for their stabilization on the surface.

Figure V-8-(b) shows however that the selectivities are similar whatever the activation temperature. Changes in OH coverage thus affect in a similar way the three routes listed above, which, we may suppose, involve dehydrated sites.

c- Kinetic measurements on δ -alumina

We then examined the influence of the exposed crystallographic terminations of the alumina. For this purpose, we chose a commercial δ -alumina of similar surface specific area. δ -alumina is known to result from the sintering of γ -alumina particles through the lateral (100) facets of the crystallites.⁴² δ -alumina thus exhibits a (100)/(110) surface ratio smaller than that of γ -alumina. From now on, the alumina activation temperature will be 450 °C in all cases, as was initially chosen for γ -alumina.

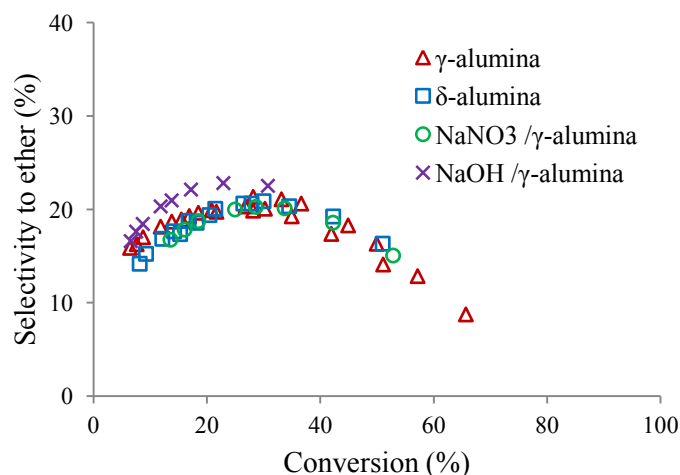


Figure V-9 : Selectivity to diisopropylether vs. conversion plot monitored with alumina-based catalysts: γ -alumina, δ -alumina and sodium-poisoned γ -alumina. Reaction temperature: 200°C ; initial $P_{iPOH} = 1.5$ kPa.

Table V-2 shows the results of the measurements of the catalytic activity on δ -alumina. Compared with γ -alumina, the initial isopropanol conversion rate is smaller by a factor 2 on δ -alumina, in line with previous observations by Narayanan et al.⁴³ However, the measured activation energies for the formation of both propene and diisopropylether are very similar to those of γ -alumina, in the range of the experimental uncertainty. Moreover, selectivities are not modified (Figure V-9), and the same partial pressure evolution is monitored (Figure V-10-(a)). We verified that this behavior is also observed at 180 °C (Figure V-10-(c)). This evidences a similarity of active sites between the two aluminas for the three reaction routes.

As the overall activity strongly decreases when the (100)/(110) ratio decreases, it may be inferred that the active sites are rather located on the (100) planes.

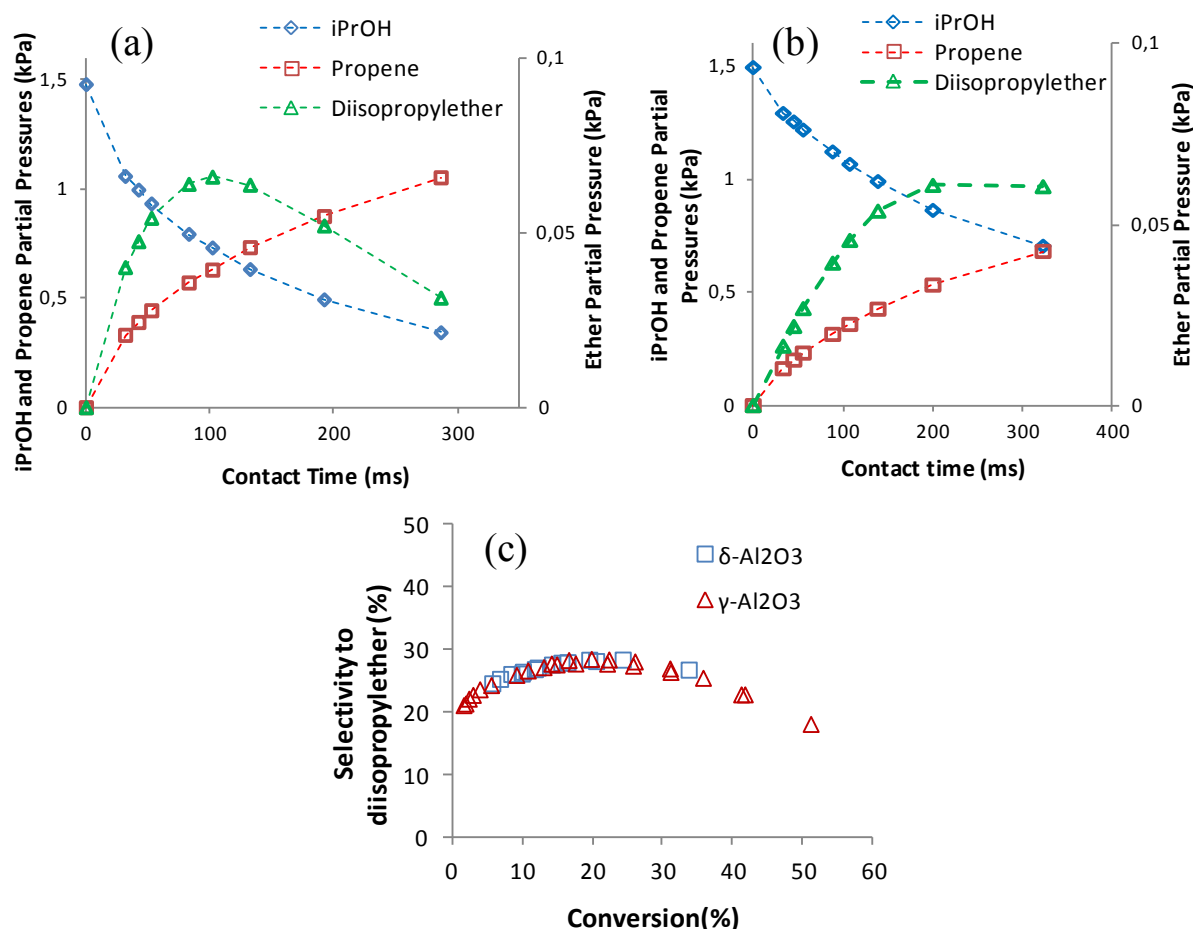


Figure V-10 : (a) Partial pressures evolution on δ -alumina. $T_R = 200^\circ\text{C}$, $P_{\text{iPrOH}} = 1.5\text{ kPa}$, $m_{\text{cata}} = 60\text{ mg}$ (b) Partial pressures evolution on NaNO_3 poisoned γ -alumina (0.1 %). $T_R = 200^\circ\text{C}$, $P_{\text{iPrOH}} = 1.5\text{ kPa}$, $m_{\text{cata}} = 80\text{ mg}$ (c) Selectivity to diisopropylether vs. conversion plot monitored for a reaction temperature of 180°C for the γ -alumina and δ -alumina samples. Initial $P_{\text{iPrOH}} = 1.5\text{ kPa}$.

d- Kinetic measurements on Na-poisoned γ -aluminas

Finally, we examined the effect of a chemical poisoning of the γ -alumina surface. Sodium ions are well known to be poisons which severely inhibit alcohols dehydration.^{44,45} Two precursors were used to introduce sodium (NaOH and NaNO_3), with only little difference between the overall behavior of the two resulting doped aluminas, indicating that the sodium content is the determining parameter. No other products than propene and diisopropylether were detected. The catalytic activity (Figure V-9 and Figure V-10-(b)) and the activation energies of the primary reactions were assessed (Table V-2 and Figure V-7). While the initial reaction rate strongly decreases (by a factor of 9), selectivity as a function of conversion is

barely modified compared with pure alumina. Sodium thus affects the active sites to the same extent for all the routes involved in isopropanol dehydration.

Three conclusions can be drawn from this series of experiments. First, at a given temperature, the intrinsic rates of each route involved in isopropanol dehydration are similar for all the aluminas tested, whatever the alumina modification, with the same activation energies for propene and diisopropylether formation. Second, it is rather the number of active sites involved in these routes that seems to change; it decreases with Na-poisoning and increases with surface dehydration and with the exposure of (100) facets. Third, it is important to note that poisoning by adsorbed OH groups or Na^+ ions does not affect one route more than the others, since the same proportion of propene and diisopropylether is always obtained at a given conversion. We thus suggest that the three reaction routes (direct formation of alkene and ether, decomposition of ether) actually occur on a set of adjacent active sites, possibly involving Lewis acidic sites on (100) terminations. In the next part, we will verify the plausibility of this hypothesis, by investigating the adsorptive and catalytic properties of various surface sites present on γ -alumina (100) and (110) surfaces through a molecular modeling approach.

V-3-2- Computational results

a- Initial surface hydration state

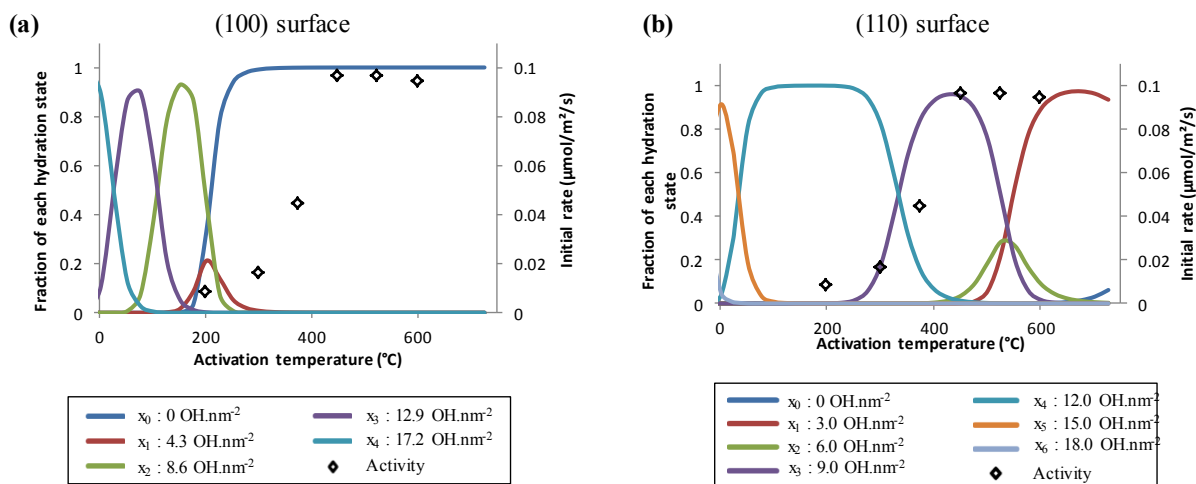


Figure V-11 : Evolution of the thermodynamic hydration state with temperature (a) (100) surface, (b) (110) surface. $P_{H_2O} = 10^{-3}$ bar. x_i is the fraction of elementary cells that contain i water molecules.

In order to determine the initial hydration state of the (100) and (110) planes terminations of γ -alumina after activation, thermodynamic considerations are presented in a first stage. Digne et al.^{46,47} have developed molecular models for the surfaces of γ -alumina, and calculated the successive adsorption energies of water molecules on these models. Using statistical thermodynamics considerations, Joubert et al. obtained the expressions of the fraction of surface cells occupied by a given amount of water molecules.^{48,49} We performed a similar analysis (fully developed in section IV-2-2-) using calculated adsorption enthalpies and entropies of adsorbed water molecules on the γ -alumina surface elementary cells. Given the nature of the surface aluminium atoms of the (100) and (110) surfaces, the elementary cell of the (100) surface can accommodate up to 4 water molecules while (110) can accommodate up to 6 water molecules. We will note x_i the proportion of elementary cells that contain i water molecules. The corresponding local OH surface density will be given on Figure V-11.

We considered the water partial pressure during the activation under nitrogen flow to be of 10^{-3} bar. This water partial pressure is also representative of the reaction conditions, provided that the conversion of isopropanol remains lower than 5 %. The speciation diagrams for the surface hydration as a function of activation temperature are shown on Figure V-11.

The initial reaction rate of isopropanol dehydration as a function of the activation temperature is superimposed to these plots. It appears that the maximum activity corresponds to a dehydrated (100) surface (x_0), or to a partially hydrated (110) surface containing around 8.9 OH.nm^{-2} (x_3). The corresponding models have been used in the following sections for the reaction pathway calculations.

b- Isopropanol reactivity on the (100) dehydrated surface

i- Propene formation

The dehydrated (100) surface exposes three non-equivalent aluminum atoms (see Figure V-5-(a)), on which isopropanol can be adsorbed by forming an Al–O bond. The enthalpies and entropies of adsorption on these sites are given in Table V-3. Isopropanol preferentially adsorbs as a deprotonated alcoholate on the Al_{Va} site (-121 kJ.mol^{-1}), in a stabilizing (10 kJ.mol^{-1}) and very slightly activated process (3 kJ.mol^{-1}), as shown on Figure V-12. On the other sites (Al_{Vb} and Al_{Vc}), the adsorption is less favorable (-88 and -89 kJ.mol^{-1} , resp.) and the dissociation of the O–H bond is no longer stabilizing. We verified that the competitive adsorption between water and isopropanol is in favor of isopropanol by around $15\text{-}20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ on all aluminum sites of the (100) surface. Isopropanol adsorption is not prevented by the presence of water in the gas phase at low conversion, in line with the absence of deactivation with time-on-stream.

Table V-3 : Isopropanol adsorption and activation parameters for the formation of propene following the E1, E2 and E1_{cb} mechanisms on the (100) surface of γ -alumina. For the two-step mechanisms (E1 and E1_{cb}), the reported data concern only the first step. Enthalpies are given in kJ.mol⁻¹, entropies in J.K⁻¹.mol⁻¹, and are calculated at 200 °C.

Site	Adsorption		Reactivity			
	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$	$\Delta_{\text{ads}}S^\circ$	Mechanism	Δ_rH^\ddagger	Δ_rS^\ddagger	Δ_rG^\ddagger
Al _{Va}	-121	-186	E1	201	+15	197
			E2	125	-8	129
			E1 _{cb}	147	-43	167
Al _{Vb}	-88	-200	E2	146	+14	139
			E1 _{cb}	141	-30	155
Al _{Vc}	-89	-194	E2	125	-4	127
			E1 _{cb}	125	-36	142

Four different mechanisms can be proposed for the formation of propene (Figure V-2):⁵⁰

- E1: mechanism in two steps, in which the C–O bond breaks in the first step, forming a carbocation intermediate, before the β C–H bond breaks to yield propene ;
- E1_{cb}: mechanism in two steps, in which the β C–H bond breaks in the first step, forming a carbanion intermediate, before the C–O bond breaks to yield propene ;
- E2: concerted mechanism in which the C–O and β C–H bonds break simultaneously to yield propene without any intermediate species.
- An intra-molecular concerted elimination – referred to as E2_{intra} in the present paper – was also investigated. In this mechanism, the β hydrogen atom is transferred to the oxygen atom of the alkoxide itself while the C _{α} –O bond breaks. This mechanism was proposed in a previous study by Kwak et al.,³⁶ and referred to as ‘E1’, although it does not correspond to the usual definition of a two-step E1 mechanism.⁵⁰

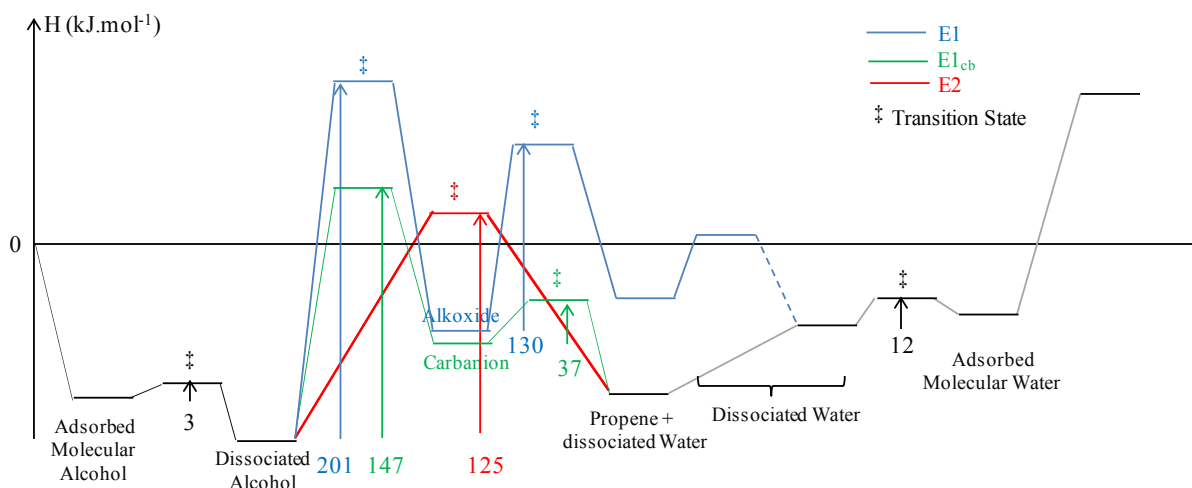


Figure V-12 : Enthalpic diagram for the formation of propene on the Al_{Va} site of the (100) surface (the corresponding diagrams for entropy and free energy are shown on Figure V-15, Figure V-16, Figure V-17 and Figure V-18). Note: for the E1 mechanism, the surface is left with a dissociated water molecule in a highly unfavourable state after desorption of the propene molecule. We consider that the system spontaneously evolves to the much more favourable dissociated molecule similar to the one obtained by the E2 and E1_{cb} mechanisms (dotted step).

It should be first recalled that in the case of isopropanol adsorption on Al_{Va} , both the breaking of the O–H bond of the alcohol leading to a stable, dissociated alkoxide and the reverse process are only slightly activated. As the O and H atoms remain very close to each other, adsorbed protonated and deprotonated alcohols can be considered at equilibrium, yet strongly in favor of the dissociated state – thermodynamic calculations indicate that roughly 94 % of the total adsorbed fraction should be in the dissociated state. The latter was considered as the initial state for propene formation on this site, but it will appear below that the proton may easily reassociate with the O atom during the transition state formation. However, a transient protonated alcohol intermediate was never isolated during the NEB research. For these reasons, and for a better comparison between DFT and experimental results, we considered that the temperature dependence of the rate constant would depend on the enthalpic difference between the transition state and the most stable initial state, and not between the transition state and the initial state exhibiting the closest structure. In the case of the Al_{Va} site, we thus calculated the activation parameters from the difference between the transition state and the dissociated adsorbed alcohol. We refer here to the energetic span concept^{51,52} and demonstrate this point in Appendix section A9-.

Figure V-12 presents the calculated evolution of enthalpy for the main steps of the formation of propene on the Al_{Va} site of the (100) surface. Recombination of the water fragments as well as desorption of propene and water are also shown. It was checked from the free energy diagrams (see Figure V-18) that none of these steps is kinetically determining. In particular, the recombination of water is very poorly activated ($12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), in a similar way as the dissociation of isopropanol. The corresponding evolution of entropy and free energy of these processes is given in Figure V-15, Figure V-16, Figure V-17 and Figure V-18 (pp. 204-207).

For the two-steps mechanisms (namely E1 and E1_{cb}), the formation of the intermediate (alkoxide or carbanion, respectively) is expected to be the kinetically determining step, and the value given for the activation barrier correspond to the first step. This is visible on the enthalpic diagram concerning the Al_{Va} site (Figure V-12).

The carbocation intermediate resulting from the E1 mechanism cannot be stabilized by the surface; it spontaneously evolves into a new surface alkoxide by bonding to a surface oxygen atom, with a very high activation enthalpy ($201 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ starting from isopropanol adsorbed on the Al_{Va} site). The very unstable transition state found (Figure V-13) resembles a carbenium ion. The poor stability of carbenium ions on alumina was formerly mentioned for ethanol.³⁸ Carbenium chemistry requires to stabilize strongly charged species, which is possible in microporous aluminosilicates thanks to the high electrostatic field within the microporosity,^{53,54} but becomes irrelevant for planar alumino-silicates.⁵⁴ As a consequence, the E1 mechanism is considered to be very unlikely compared to the others and will not be considered on the other Al_V sites. Likewise, elimination through a E2_{intra} mechanism is discarded on the basis of very high activation barriers (above $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Note that the formation of propene and water by this mechanism yields a water molecule split on two separate Al and O atoms, which is very unfavorable. We consider that this state evolves spontaneously to the much more favorable state in which the water fragments are adsorbed in strong interaction with each other on adjacent Al and O atoms (see dotted step on Figure V-12).

Activation enthalpies found for the formation of propene following the E1_{cb} and E2 mechanisms on the different sites of the (100) surface are given in Table V-3 (p. 199), together with the corresponding thermodynamic parameters calculated at 200°C . The discrimination between the E2 and E1_{cb} mechanisms is quite difficult on the sole basis of the

activation enthalpies, as calculated values belong to the same range (125 to 147 kJ.mol⁻¹). However, the activation entropy for a E2 mechanism is close to 0 J.K⁻¹.mol⁻¹ (from -8 to +14 J.K⁻¹.mol⁻¹) while it is significantly more negative for a E1_{cb} mechanism (between -43 and -30 J.K⁻¹.mol⁻¹), leading to a more entropically activated process. Actually, the E1_{cb} mechanism involves a pseudo-pentacoordinated carbon atom during the breaking of the C-H bond (formation of a C-Al bond), whereas during E2 elimination, the tetrahedral carbon atom evolves into a less constrained trigonal atom. Hence, while E1_{cb} is enthalpically competitive with E2 elimination, it is entropically disfavored. As a consequence, Gibbs free energies of activation are systematically lower for E2 mechanisms. Finally, despite its quite favorable activation entropy, the E1 mechanism remains the most unlikely route of all, considering its high free energy of activation.

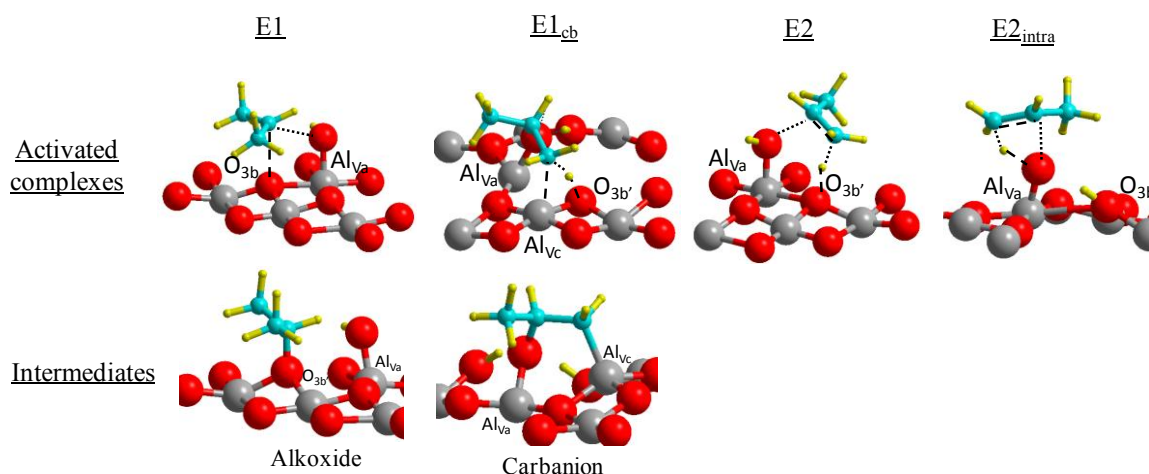


Figure V-13 : Calculated transition states (first step only) and intermediates for the E1, E1_{cb}, E2 and E2_{intra} mechanisms of the formation of propene, on the Al_{Va} site of the (100) terminations. --- represents a forming bond, while ··· stands for a breaking bond. Same color code as Figure 3, with Blue: carbon. Additional activated complexes structures can be found in the Appendix, section A10-.

It can be pointed out that the less activated routes (E2 or E1_{cb}) involve a particular surface oxygen atom, namely O_{3b} or O_{3b'}, which seems particularly efficient at withdrawing the β -hydrogen atom of isopropanol. These oxygen atoms are originally tricoordinated, but upon hydrogen abstraction, the Al_{Va}-O_{3b} or b' bond breaks and a μ_2 -OH group is formed. On the contrary, the reaction does not seem to be very sensitive to the nature of the Al_V acidic Lewis site – even if Al_{Vb} is slightly less reactive than Al_{Va} and Al_{Vc} (Table V-3). We note however

that Al_{Va} appears both as the strongest adsorption site and exhibits one of the lowest activation enthalpies for reaction.

Finally, we chose to check the influence of surface hydration, by assuming that the (100) surface would still retain some OH groups after thermal activation. We first investigated the possibility of a mechanism involving an acidic Brønsted site. It was not possible to stabilize a protonated alcohol intermediate as the acidic proton was always transferred back to the surface during the geometry optimization. A E2-like mechanism similar to the early proposal by Knoezinger,²¹ in which the acidic proton is transferred to the alcohol while the β -hydrogen atom is withdrawn by the surface, was instead modeled (Figure V-14-(a)), but the activation enthalpies were very high (above 200 kJ.mol^{-1}), making this mechanism very unlikely.

As Brønsted acidic sites on γ -alumina are generated by the dissociation of a water molecule on a Lewis acid-base pair, surface basic OH-groups also appear on the surface and may act as base centers required for the elimination of the β -hydrogen atom of the alcohol. Such possibilities have been investigated (Figure V-14-(b)). The formation of propene takes place through a Lewis-acid catalyzed E2 mechanism, with activation enthalpies close to the barriers found on the dehydrated surface (126 kJ.mol^{-1}). Hydroxyl groups thus might be involved in the dehydration process, but their presence is not required in order to catalyze the reaction. It can be noted that the difference between dehydration barriers using oxygen atoms or μ_1 -OH groups as basic centers was formerly found to be larger (roughly 20 kJ.mol^{-1}).⁴⁰ However, in the latter case, a small cluster was used to describe the surface, and the alcohol molecule and the basic OH group were coordinated to the same aluminum atom, introducing additional inductive effects.

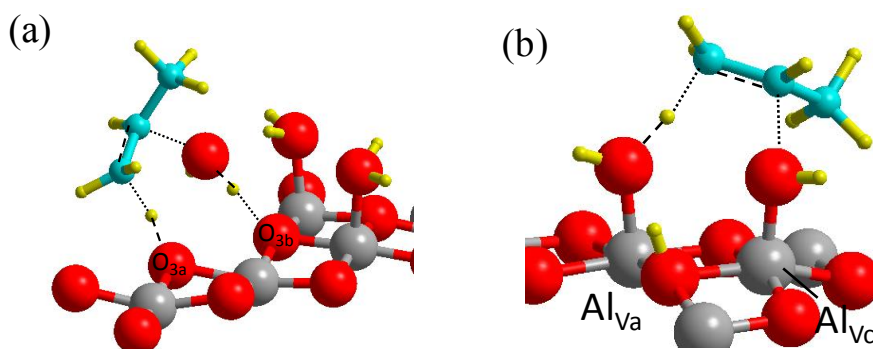
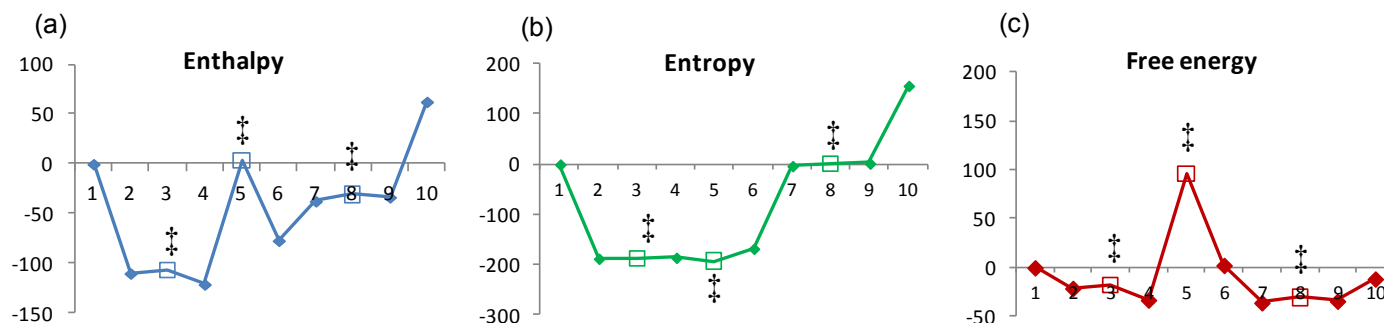


Figure V-14 : (a) Formation of propene through a Brønsted mechanism on the (100) surface – 8.8 OH.nm^{-2} (b) Formation of propene where $\text{Al}_{\text{Va}}\text{-}\mu_1\text{OH}$ acts as a basic center for the abstraction of the β hydrogen atom on the (100) surface, 4.4 OH.nm^{-2}

E2 mechanism



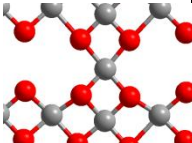
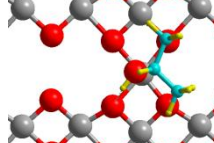
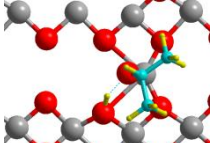
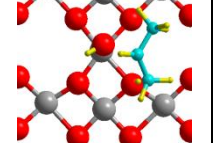
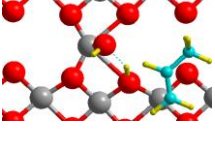
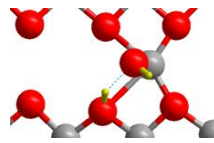
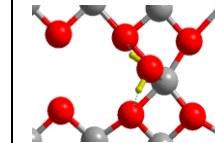
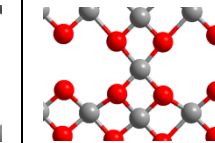
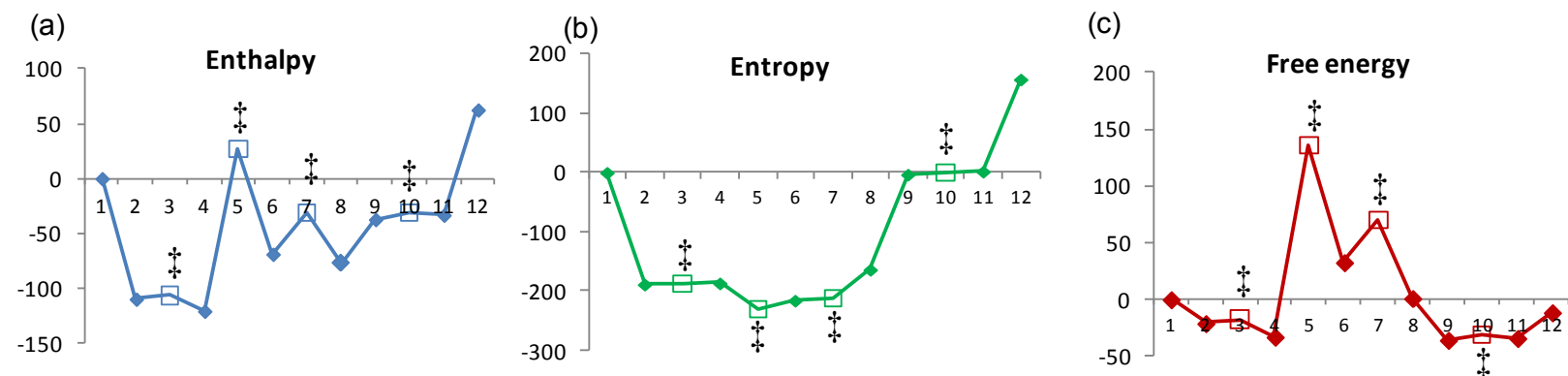
Step N°	1	2	4	5 [‡]	6	7	9	10
Surface species								
Gas-phase species	<i>i</i> PrOH	-	-	-	-	Propene	Propene	H ₂ O + Propene
Chemical nature of the step	Isopropanol adsorption	Isopropanol dissociation	Concerted formation of propene (abstraction of H _β and breaking of C-O bonds)		Desorption of propene	Recombination of water	Desorption of water	

Figure V-15 : Evolution of the thermodynamic functions along the reaction pathway for the formation of propene through E2 mechanism calculated by DFT at 200 °C with respect to the reference state {surface + *i*PrOH_(g)} (site Al_{Va}; surface (100)) (a) Enthalpy (kJ.mol⁻¹) (b) Entropy (J.K⁻¹.mol⁻¹) (c) Gibbs free energy (kJ.mol⁻¹). The corresponding structures are shown in the table above. As indicated in the manuscript, dissociation of isopropanol (steps 2 → 4) and reassociation of the water molecule (steps 7 → 9) are very poorly activated processes. The corresponding transition states (3 and 8), which are very close in structure to the initial (or final, respectively) associated forms, are not presented here.

E1_{cb} mechanism



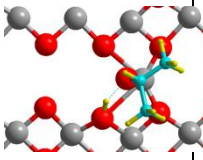
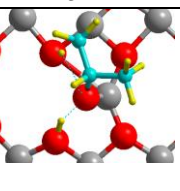
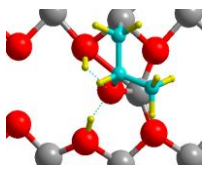
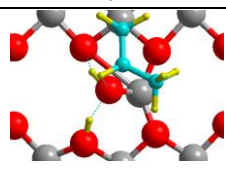
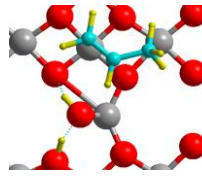
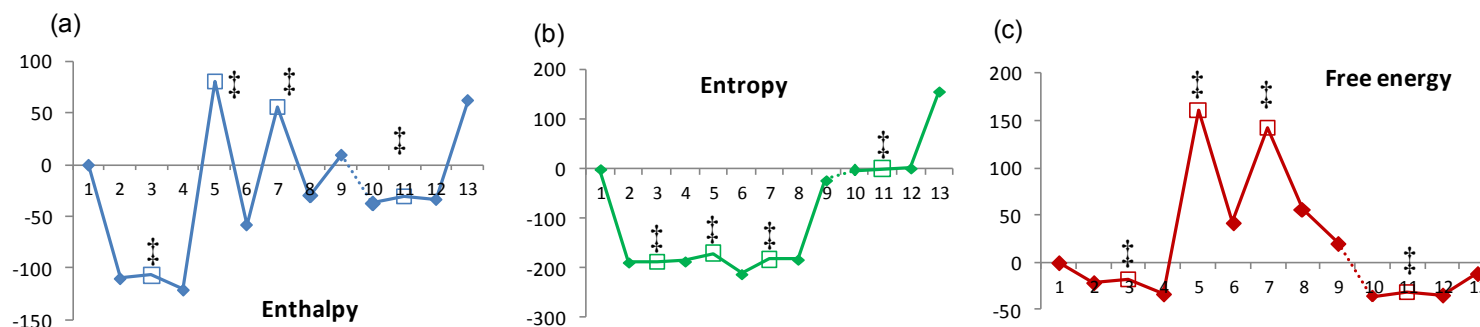
Step N°	4	5 [‡]	6	7 [‡]	8
Surface species					
Gas-phase species	-	-	-	-	-
Chemical nature of the step	Formation of a carbanion intermediate (<i>H_β</i> abstraction)			Formation of propene (<i>C-O</i> breaking)	

Figure V-16 : Evolution of the thermodynamic functions along the reaction pathway for the formation of propene through E1_{cb} mechanism calculated by DFT at 200 °C with respect to the reference state {surface + *i*PrOH_(g)} (site Al_{Va}; surface (100)) (a) Enthalpy (kJ.mol⁻¹) (b) Entropy (J.K⁻¹.mol⁻¹) (c) Gibbs free energy (kJ.mol⁻¹). The corresponding structures are shown in the table. Steps 1 to 4 and 9 to 12 are similar to steps 1 to 4 and 7 to 10 of the E2 mechanism.

E1 mechanism



Step N°	4	5 [‡]	6	7 [‡]	8	9	10
Surface species							
Gas-phase species	-	-	-	-	-	Propene	Propene
Chemical nature	Formation of a carbocation intermediate (breaking of the C-O bond)		Formation of propene (breaking of the C-H _β bond)		Desorption of propene	Hydrogen transfer on the surface	

Figure V-17 : Evolution of the thermodynamic functions along the reaction pathway for the formation of propene through E1 mechanism calculated by DFT at 200 °C with respect to the reference state {surface + *i*PrOH_(g)} (site Al_{Va}; surface (100)) (a) Enthalpy (kJ.mol⁻¹) (b) Entropy (J.K⁻¹.mol⁻¹) (c) Gibbs free energy (kJ.mol⁻¹). The corresponding structures are shown in the table. Steps 1 to 4 and 9 to 12 are similar to steps 1 to 4 and 7 to 10 of the E2 mechanism. After desorption of the propene molecule, the surface is left with a dissociated water molecule in a highly unfavourable state (step 9). We consider the stabilizing transfer of the proton from one oxygen atom to the next one to be a fast, non activated step, and thus did not calculate any transition state corresponding to the step 9 → 10 (dotted).

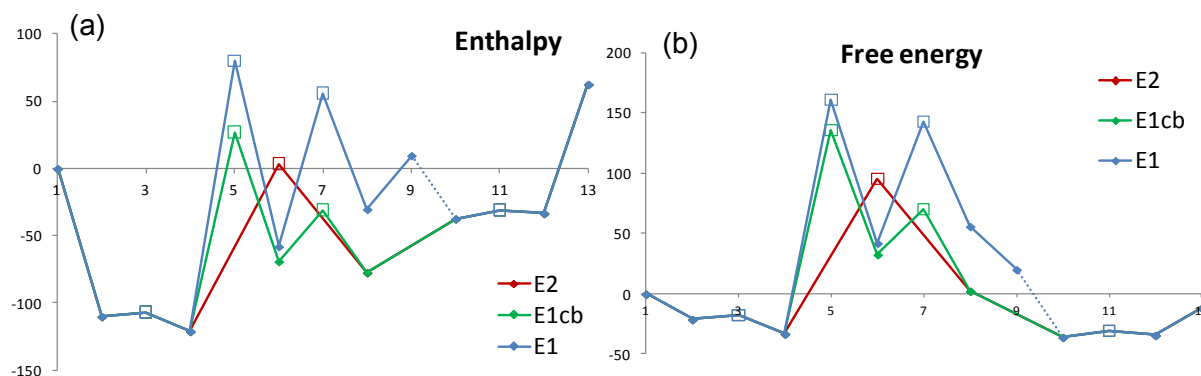


Figure V-18 : Comparison of the E2, E1_{cb} and E1 mechanisms for the formation of propene on site Al_{Va} of the (100) facets of gamma-alumina in terms of (a) Enthalpy (kJ.mol⁻¹) (b) Gibbs free energy (kJ.mol⁻¹).

ii- Diisopropylether formation

According to the organic chemistry literature,⁵⁰ two different mechanisms can be proposed for the formation of diisopropylether from isopropanol (Figure V-2):

- S_N1: mechanism in two steps, in which the C–O bond breaks in the first step, forming a carbocation intermediate, before the second alcohol molecule reacts with the carbocation fragment to yield the ether;
- S_N2: mechanism in one step, in which the addition of the nucleophilic alcohol molecule and the elimination of the leaving OH group of the electrophilic alcohol molecule take place simultaneously.

As already shown for the E1 mechanism, the formation of the carbocation intermediate is highly activated, making the S_N1 mechanism unlikely. Only the S_N2 mechanism is considered below.

Table V-4 : Activation parameters for the S_N2 reaction pathways calculated on the (100) surface. Energies and enthalpies are given in kJ.mol^{-1} , entropies in $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, and are calculated at 200 °C.

1 st adsorbed <i>i</i> POH	2 nd adsorbed <i>i</i> POH			Reactivity			
Site	Site	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$	$\Delta_{\text{ads}}S^\circ$	OCO angle in activated complexes (°)	Δ_rH^\ddagger	Δ_rS^\ddagger	Δ_rG^\ddagger
Al_{Va}	Al_{Vc}	-79	-171	109	214	+14	207
	Al_{Vb}	-90	-185	143	179	-39	197
	$\text{O}_{3\text{a}'}$	-62	-145	152	112	-36	129
Al_{Vb}	Al_{Vb}	-55	-155	157	206	-36	223
	Al_{Vc}	-93	-159	128	210	-3	211
	$\text{O}_{3\text{a}'}$	-62	-143	154	131	-40	150

An isopropanol molecule first adsorbs on one of the aluminum atoms of the surface with the adsorption parameters given in Table V-1. The second molecule can either adsorb on another aluminium atom, or on an oxygen atom through weak interactions. The different data gathered in each case for the adsorption of the second molecule and the activation parameters of the subsequent reaction are reported in Table V-4.

Whatever the initial configuration, the optimized activated complexes represented on Figure V-19 are typical of a S_N2 mechanism. In all cases, the electrophilic carbon atom is in a pseudo trigonal bipyramid geometry with $\text{CH}_3\text{-C-H}$ angles close to 120°.

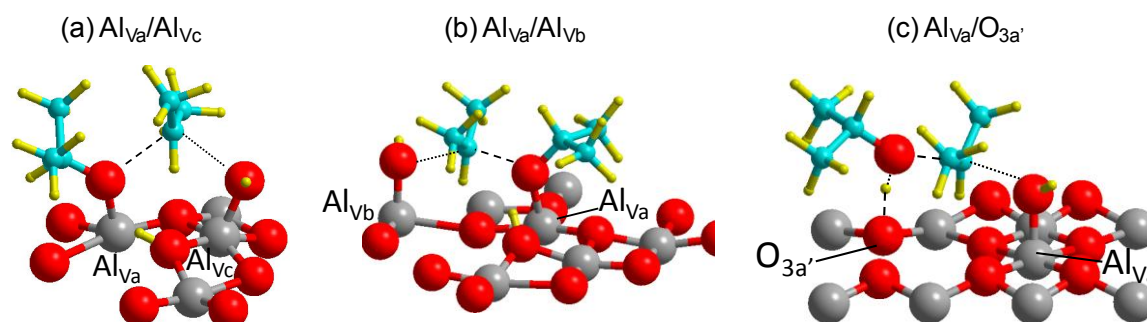


Figure V-19 : Activated complexes for the formation of diisopropylether on the (100) facets. : (a) nucleophilic alcohol on Al_{Va} and electrophilic alcohol on Al_{Vc} (b) nucleophilic alcohol on Al_{Va} and electrophilic alcohol on Al_{Vb} (c) nucleophilic alcohol on $\text{O}_{3\text{a}'}$ and electrophilic alcohol on Al_{Va} --- represents a forming bond, while \cdots stands for a breaking bond. Same color code as Figure V-13. Additional activated complexes structures can be found in the Appendix, section A10-.

When the two isopropanol molecules are adsorbed on adjacent aluminium atoms ($\text{Al}_{\text{Va}} / \text{Al}_{\text{Vc}}$ or $\text{Al}_{\text{Vb}} / \text{Al}_{\text{Vc}}$), the adsorption on the second site (electrophilic molecule) is slightly disfavoured because of steric interactions, leading to a distorted activated complex (OCO angle = 109 to 128 ° - see Figure V-19-(a)). The activation enthalpy is very high (214 and 210 kJ.mol^{-1}). As the electrophilic carbon is weakly constrained in this configuration, the activation entropy is close to zero (+14 and -3 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) and the entropic correction is minor. The resulting free energy of activation is thus very high (207 and 211 kJ.mol^{-1} , respectively).

In the $\text{Al}_{\text{Va}}/\text{Al}_{\text{Vb}}$ case (Figure V-19-(b)), the two alcohol molecules are adsorbed on more distant aluminium atoms. Like in the first mechanism, the isopropanol molecule adsorbed on the Al_{Va} site is dissociated and acts as the nucleophilic species, while the second, non-dissociated alcohol molecule acts as the electrophilic one. This mechanism has been proposed to be the most favorable by Christiansen et al. in the case of ethanol.³⁸ In the case of isopropanol, however, the geometry adopted by the activated complex in order to minimize steric repulsions exhibits a OCO angle of 143°, approaching a bipyramidal symmetry with a pseudo-pentacoordinated carbon atom. A quite high activation enthalpy (179 kJ.mol^{-1}) associated to a negative activation entropy (-39 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) is calculated, which yields a free energy of activation of 197 kJ.mol^{-1} , only slightly lower than in the first hypothesis. Figure V-20 gives a representation of the enthalpic evolution along this reaction pathway (green path). The full description, including evolution of the entropy and Gibbs free energy, is given on Figure V-21, Figure V-22 and Figure V-23 (pp. 211-213).

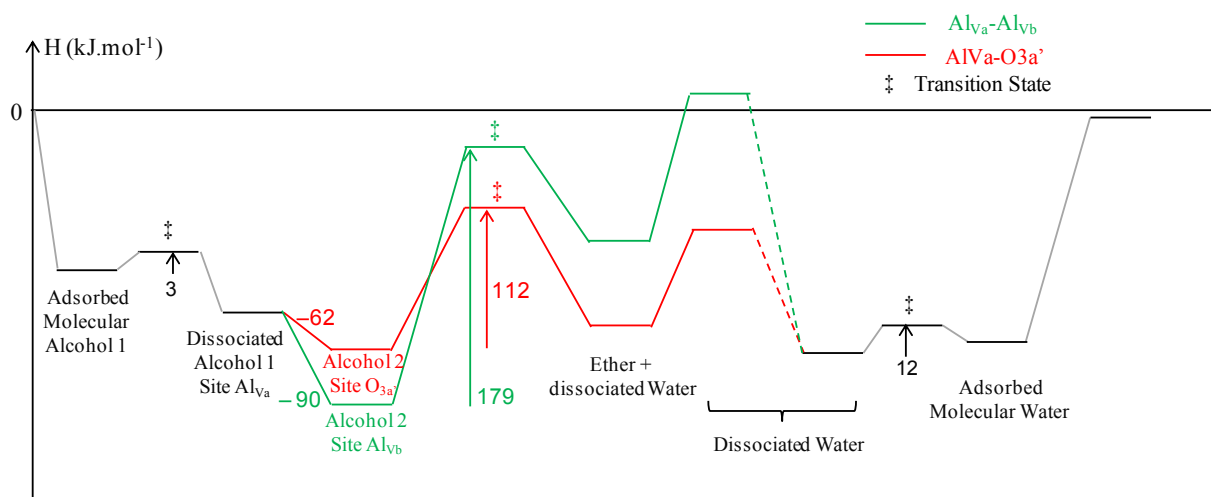


Figure V-20 : Enthalpic diagram of two relevant pathways for the ether formation on the (100) facets: two strongly adsorbed alcohol molecules ($\text{Al}_{\text{Va}}/\text{Al}_{\text{Vb}}$, green path); one strongly and one weakly adsorbed alcohol molecule ($\text{Al}_{\text{Va}}/\text{O}_{3\text{a}'}$, red path, more favorable). Entropy and free energy diagrams are shown on Figure V-21, Figure V-22 and Figure V-23. As on Figure V-12, the dotted line corresponds to a proton transfer from a dissociated water molecule to a much more stable form. Note that the free energy diagram reveals that the formation of the transition state to the ether is indeed the rate determining step (Figure V-21).

The most favorable mechanism found on the (100) surface is similar to a model proposed by Jain and Pillai.³¹ It involves an isopropanol molecule strongly adsorbed on an Al site, which now acts as the electrophilic species, and a weakly bound isopropanol molecule, acting as the nucleophilic species (the corresponding adsorption site is noted “ $\text{O}_{3\text{a}'}$ ”). This basic oxygen atom assists the withdrawal of the proton from the OH group. Although the adsorption of this second molecule is not as strong as in the former mechanisms, the activation enthalpies ($\text{Al}_{\text{Va}}/\text{O}_{3\text{a}'}$ and $\text{Al}_{\text{Vb}}/\text{O}_{3\text{a}'}$) are the lowest found on this surface (112 and 131 kJ.mol^{-1} , see Figure V-20, red path), while the activated complexes are allowed to relax with quite wide OCO angles (152 and 157 °, Figure V-19-(c)). The activation entropy for these cases is also negative (−36 and −40 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), but the free energies of activation remain the lowest in the series (129 and 150 kJ.mol^{-1}).

It should be added that it would be more delicate to apply the energetic span model in the case of the bimolecular diisopropylether formation (by which we should start from the most stable adsorption configuration, $\text{Al}_{\text{Va}}/\text{Al}_{\text{Vb}}$, Figure V-19-(b)) than in the case of the

dehydration to propene that requires a single adsorption site. As a matter of fact, there is no evidence of a simple interconversion between isopropanol adsorbed on Al_{Vb} and $\text{O}_{3\text{b}}$, and a simultaneous adsorption of an additional water or isopropanol molecule on unoccupied Al_{Vb} (as a strong adsorption site) that would block this site cannot be excluded. We thus preferred to consider the two initial adsorption modes and the two reaction pathways as clearly distinct, and did not apply the energetic span model in this case.

In conclusion, comparison with the former section shows that the Al_{Va} site not only favors isopropanol adsorption but also provides the most favorable pathways for both dehydration reactions. The best activation enthalpy found on this active site is lower for the formation of diisopropylether than for the formation of propene (112 kJ.mol^{-1} vs. 125 kJ.mol^{-1}) but the activation entropies are in favor of the formation of the latter ($-36 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ vs. $-8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). As a result, the Gibbs free energy of activation at 200°C for the formation of diisopropylether is in the same range as for the formation of propene (129 kJ.mol^{-1} in both cases). We note that both mechanisms involve a common adsorbed alcohol molecule. The path for the formation of diisopropylether also requires the adsorption of a second alcohol molecule which is weakly adsorbed ($\Delta_{\text{ads}}H^\circ = -62 \text{ kJ.mol}^{-1}$, vs. -121 kJ.mol^{-1} for the first adsorbed molecule). This may imply a smaller coverage for this second alcohol molecule, and thus explain a lower rate for the formation of diisopropylether. We propose from these results that the lower selectivity for diisopropylether originates both from the weak adsorption of the second alcohol molecule and from the entropic effect on the intrinsic constant.

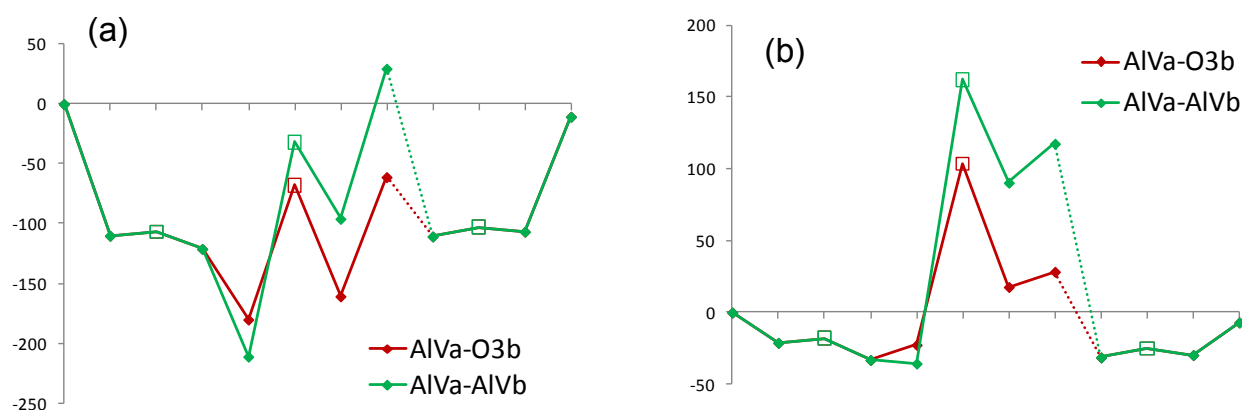
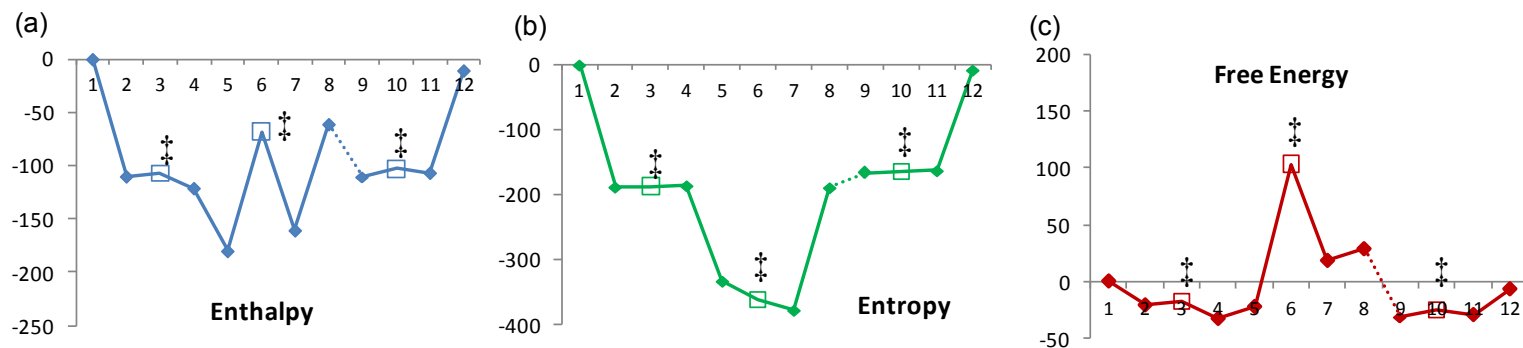


Figure V-21 : Comparison of the mechanisms ' $\text{AlVa-O}_{3\text{b}}$ ' and ' AlVa-AlVb ' for the formation of diisopropylether on the (100) facets of γ -alumina in terms of (a) Enthalpy (kJ.mol^{-1}) (b) Gibbs free energy (kJ.mol^{-1}).

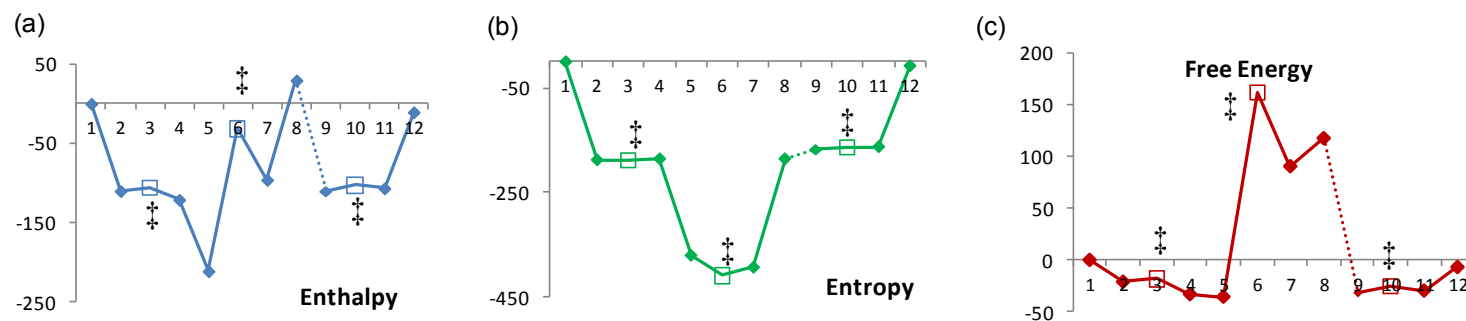
‘Al_{Va} – O_{3a}’ Mechanism



Step N°	1	4	5	6‡	7	8	9
Surface species							
Gas-phase species	2 iPrOH	iPrOH	-	-	-	Diisopropylether	Diisopropylether
Chemical nature	Adsorption of isopropanol 1 on Al _{Va} + dissociation		Adsorption of isopropanol 2 on O _{3b}	Concerted formation of diisopropylether		Desorption of diisopropylether	Hydrogen transfer on the surface

Figure V-22 : Evolution of the thermodynamic functions along the reaction pathway for the formation of diisopropylether through the ‘Al_{Va} – O_{3a}’ mechanism’ calculated by DFT at 200 °C with respect to the reference state {surface + 2 iPrOH_(g)} (site Al_{Va}; surface (100)) (a) Enthalpy (kJ.mol⁻¹) (b) Entropy (J.K⁻¹.mol⁻¹) (c) Gibbs free energy (kJ.mol⁻¹). The corresponding structures are shown in the table. Steps 1 to 4 are similar to steps 1 to 4 of the E2 mechanism, with one additional isopropanol molecule in the gas phase. Steps 10 to 13 are similar to steps 7 to 10 of the E2 mechanism, although with diisopropylether in the gas phase instead of propene. After desorption of the diisopropylether molecule, the surface is left with a dissociated water molecule in a highly unfavourable state (step 8). We consider the stabilizing transfer of the proton from one oxygen atom to the next one to be a fast, non activated step, and thus did not calculate any transition state corresponding to the step 8 → 9 (dotted).

‘Al_{Va} – Al_{Vb} Mechanism’



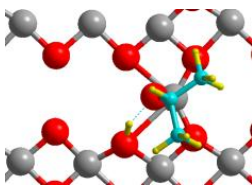
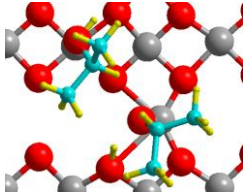
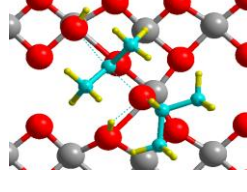
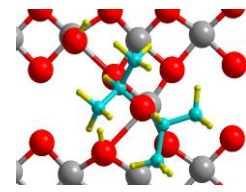
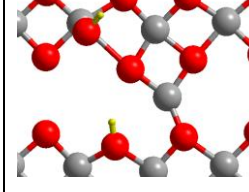
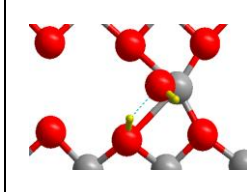
Step N°	4	5	6 [‡]	7	8	9
Surface species						
Gas-phase species	<i>i</i> PrOH	-	-	-	Diisopropylether	Diisopropylether
Chemical nature	<i>Adsorption of isopropanol 2 on Al_{Vb}</i>		<i>Concerted formation of diisopropylether</i>		<i>Desorption of diisopropylether</i>	<i>Hydrogen transfer on the surface</i>

Figure V-23 : Evolution of the thermodynamic functions along the reaction pathway for the formation of diisopropylether through the ‘Al_{Va} – Al_{Vb} mechanism’ calculated by DFT at 200 °C with respect to the reference state {surface + 2 *i*PrOH_(g)}(surface (100)) (a) Enthalpy (kJ.mol⁻¹) (b) Entropy (J.K⁻¹.mol⁻¹) (c) Gibbs free energy (kJ.mol⁻¹). The corresponding structures are shown in the table. Steps 1 to 4 are similar to steps 1 to 4 of the E2 mechanism, with one additional isopropanol molecule in the gas phase.. Steps 10 to 13 are similar to steps 7 to 10 of the E2 mechanism, although with diisopropylether in the gas phase instead of propene. After desorption of the diisopropylether molecule, the surface is left with a dissociated water molecule in a highly unfavourable state (step 8). We consider the stabilizing transfer of the proton from one oxygen atom to the next one to be a fast, non activated step, and thus did not calculate any transition state corresponding to the step 8 → 9 (dotted).

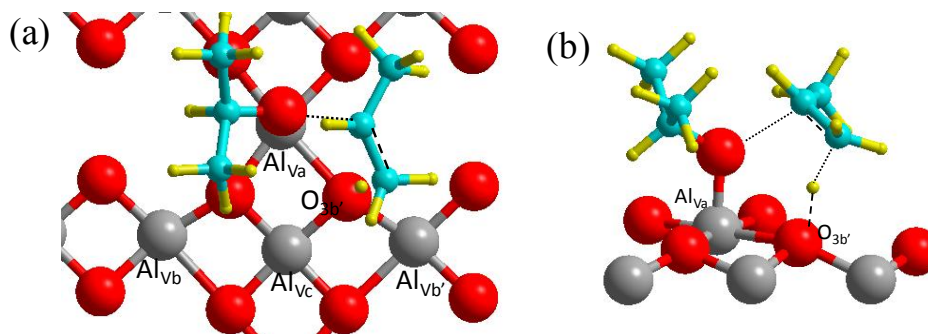
iii- *Diisopropylether conversion into isopropanol and propene*

Figure V-24 : Activated complexes for the diisopropylether conversion reaction on site Al_{Va} of the (100) surface.

As evidenced in section V-3-1-, and in line with previous studies,¹⁵ diisopropylether is converted in isopropanol and propene at longer contact times, possibly on the same type of active sites as isopropanol dehydration. Since the Al_{Va} Lewis acidic site appears as the most favorable one for the formation of both propene and diisopropylether, we verified if reaction pathways for the conversion of diisopropylether, through a E2 mechanism similar to the one followed by the alcohol in its conversion to propene, could take place on this site. Adsorption parameters for the most stable structure have been found to be $\Delta_{ads}H^\circ = -127 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and $\Delta_{ads}S^\circ = -206 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (Figure V-24). Activation parameters are found in the same range as for the two direct reactions ($\Delta_rH^\ddagger = 118 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_rS^\ddagger = -16 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), supporting what we consider as a plausible route for this secondary reaction.

The reverse reaction consists in the formation of diisopropylether from isopropanol and propene. The corresponding activation parameters ($\Delta_rH^\ddagger = 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_rS^\ddagger = -49 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) do not allow us to exclude this possibility. However, this route supposes a pre-adsorbed propene molecule, which is very weakly adsorbed on the γ -alumina surface ($\Delta_{ads}H^\circ = -30 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_{ads}S^\circ = -140 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) and thus unlikely to be found at 200 °C.

c- Isopropanol reactivity on the (110) surface


In the initial conditions of reaction, the relevant OH coverage for the (110) surface is assessed as 8.9 OH.nm^{-2} (section V-3-2-a-). The surface reconstruction proposed by Wischert et al.⁵⁵ leaves this surface with only two pentacoordinated hydrated aluminium atoms exposed (Al_{IVa} and $\text{Al}_{\text{IVa'}}$). The adsorption of a single isopropanol molecule on these sites is still possible and is slightly stronger than on the (100) surface ($\Delta_{\text{ads}}H^\circ = -122$ and -136 kJ.mol^{-1} *versus* -121 kJ.mol^{-1} at best). As no carbanion intermediate could be optimized on this surface, the only examined mechanism for the formation of propene on this surface was E2. The calculated activation parameters are reported in Table V-5, and the structures of the corresponding activated complexes are shown on Figure V-25. On both sites, the activation enthalpies found for the formation of propene are significantly higher than for the most likely pathways found on the dehydrated (100) termination (164 and 158 kJ.mol^{-1} , *vs.* 125 kJ.mol^{-1} at best on the Al_{Va} and Al_{Vc} of the (100) termination).

On the two non-equivalent Lewis acidic sites accessible to isopropanol on this surface (Al_{IVa} and $\text{Al}_{\text{IVa'}}$), the only available basic groups are surface oxygen atoms. In order to investigate the possible abstraction of the β -hydrogen atom by a μ_1 -OH group, we had to consider the less stable surface from Digne et al.⁴⁶ without taking the improvements proposed by Wischert et al. into account.⁵⁵ Activation enthalpies were found to be 160 kJ.mol^{-1} (Appendix, section A10-), that is very close to the barrier found when surface oxygen atoms are the basic centres. As concluded above on the (100) surface, OH groups may be involved in the reaction, but their presence is not necessary to explain the mechanism and does not change the dehydration process significantly. In any case, activation barriers are larger on the (110) surface than on the (100) facets.

Table V-5 : Calculated adsorption and reactivity parameters for the formation of propene and diisopropylether on the (110) termination with a OH coverage of 8.9 OH.nm⁻². Enthalpies are given in kJ.mol⁻¹, entropies in J.K⁻¹.mol⁻¹.

Site	Adsorption		Reactivity			
	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$	$\Delta_{\text{ads}}S^\circ$	Mechanism	$\Delta_r H^\ddagger$	$\Delta_r S^\ddagger$	$\Delta_r G^\ddagger$
Al _{IVa}	-122	-153	E2 / Propene	164	-16	172
Al _{IVa'}	-136	-201	E2 /Propene	158	+14	151
Al _{IVa} / Al _{IVa}	-136/-80	-201/-186	S _N 2 /Ether	251	+6	248
Al _{IVa} / O _{3a}	-122/-54	-153/-213	S _N 2 /Ether	130	-14	142

(a) Propene



(b) Diisopropylether




Figure V-25 : Activated complexes for the formation of propene and diisopropylether on the (110) surface. --- represents a forming bond, while stands for a breaking bond.

The mechanisms for the formation of diisopropylether have also been studied. Two paths were considered:

The first one involves two isopropanol molecules adsorbed on Al_{IVa} and Al_{IVa'}. In this case, the two molecules are so close one to each other that the adsorption of the second one is weakened (-73 kJ.mol⁻¹, against -122 on the same site without the first molecule adsorbed), preventing the “classical” S_N2 mechanism (anti-periplanar transition state). A syn-periplanar substitution (addition of the nucleophilic moiety and departure of the leaving group *on the same side* of the electrophilic carbon atom) is possible but it is a highly activated process ($\Delta_r H^\ddagger = 251 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

The second one is similar to the most interesting one found on the (100) termination. The electrophilic alcohol molecule is adsorbed on the Al_{IVa} site, while the nucleophilic molecule is weakly adsorbed by hydrogen bonding to two neighbouring $\mu_1\text{-OH}$ groups ($\Delta_{\text{ads}}H = -54 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{ads}}S^\circ = -213 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Diisopropylether is formed with an activation enthalpy of 130 kJ.mol^{-1} , the hydrogen atom from the nucleophilic alcohol being transferred to the O_{3a} oxygen atom of the surface *via* one of the $\mu_1\text{-OH}$ groups.

The formation of propene induces activation entropies close to 0 (here between -16 and $+14 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) as observed on the (100) surface, but the activation entropy for the formation of diisopropylether is not as negative as the values observed on the (100) termination for a similar mechanism ($\text{S}_{\text{N}}2$ with anti-periplanar substitution), probably because of the particularly strongly negative adsorption entropy of the second isopropanol molecule ($-213 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, vs. $-143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ for the weak adsorption modes on the (100) surface).

Isopropanol adsorption may thus be favored on the (110) termination, but this surface is found to be less reactive towards isopropanol than the (100) termination for all dehydration pathways. Indeed, the highest intrinsic rate constant calculated for the formation of propene on the (100) and (110) terminations are respectively $5.6 \cdot 10^{-2}$ and $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, with more than two orders of magnitude in favor of the (100) facets. Although the same type of aluminum atom can be found on both planes, very few basic oxygen atoms are present on (110), due to surface hydroxylation. Both the abstraction of the β hydrogen atom and the abstraction of the proton from the OH group of the second isopropanol molecule (see Figure V-2) require such a basic site in order to efficiently promote propene and diisopropylether formation, respectively. Steric hindrance relative to the non-planarity of this surface compared to the dehydrated (100) terminations may also be invoked.

d- Effect of sodium poisoning of the (100) surface

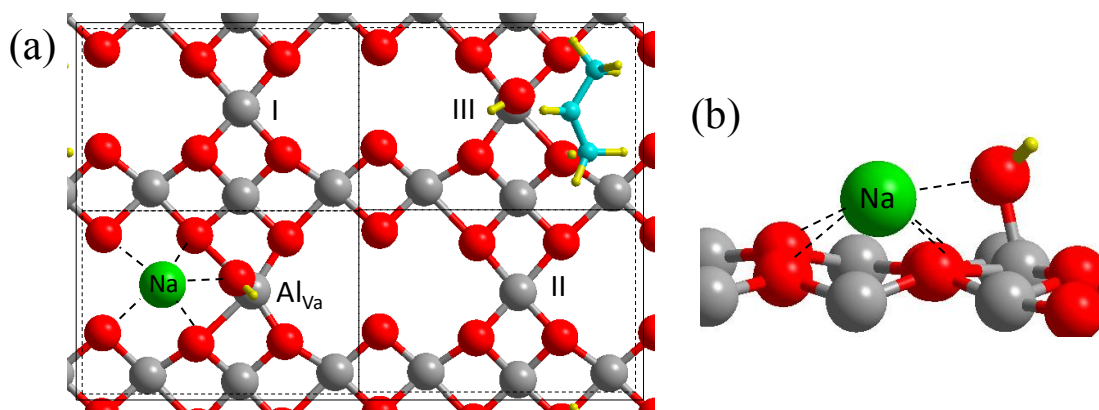


Figure V-26 : Activated complex of the formation of propene from isopropanol on a sodium-doped surface model for the (100) surface (green: sodium atom): (a) : top view ; the plain square represents the periodic simulation cell while the dotted squares figure the elementary cells of the γ -alumina surface model, one of which is here occupied by a $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$ adsorbate (b) : perspective view of the $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$ adsorbate. Same color code as figure as previously, with Green: Na.

Sodium poisoning has been shown to strongly decrease the isopropanol dehydration rate. Several authors determined that the number of deactivated sites is about one order of magnitude higher than the number of sodium cations introduced.^{44,45,56} They proposed that long-range inductive effects of sodium on the Lewis acidity of aluminum atoms are responsible for this behavior. In order to investigate this hypothesis, we used surface models for the (100) termination of γ -alumina containing one $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$ group per unit cell, derived from previous calculations by Digne et al.⁵⁷ They showed that the sodium cation is located in a surface vacancy between the O_{3a} , $\text{O}_{3a'}$, O_4 , O_{3b} oxygen atoms, and is accompanied by a OH^- group (for the sake of electroneutrality) located on the adjacent Al_{Va} aluminum atom (Figure V-26). Roy et al.³⁷ used a small cluster to describe the Na-poisoned alumina surface, with only one tricoordinated Al_{III} ion as Lewis acidic site and sodium ions added on the side of the cluster, which does not allow the detection of potential long-range effects.

NaOH and NaNO_3 precursors leading to similar catalytic behaviors, we will assume that the $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$ adsorbed model describes the surface state after calcination for both precursors. One $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)$ group was added per simulation cell, occupying one Al_{Va} site and the adjacent vacancy. We considered the reactivity of the three remaining Al_{Va} sites within the simulation

cell, noted I, II and III on Figure V-26. Distances between the Na^+ cation and these sites are listed in Table 6. The adsorption enthalpies of isopropanol have been calculated (Table V-6). As observed on the non-doped surface, the favored adsorption mode of isopropanol involves a dissociation of its O-H bond and yields similar adsorption enthalpies (around -120 kJ.mol^{-1}) on the most distant II and III sites. However, on site I, that is the closest to the Na^+ cation, the most stable adsorption mode does not involve the dissociation of the OH bond, and the adsorption enthalpy is higher by 10 kJ.mol^{-1} .

Table V-6 : Modes and enthalpies of adsorption of isopropanol on the I, II, and III Al_{Va} sites in the presence of coadsorbed NaOH, and activation parameters for the formation of propene through E2 mechanism. Data are calculated at 200°C , and compared with the data obtained on the non-doped surface. Corresponding activated complexes are given in the Appendix, section A10-6-. Enthalpies are given in kJ.mol^{-1} , and entropies in $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Site	Na-Al distance (\AA)	Adsorption			Reactivity	
		Mode	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$	$\Delta_{\text{ads}}S^\circ$	Δ_rH^\ddagger	Δ_rS^\ddagger
I	6.0	Associated	-111	-155	120	-16
II	10.9	Dissociated	-119	-189	125	9
III	12.1	Dissociated	-120	-192	126	+4
Non-doped	-	Dissociated	-121	-186	125	-8

The reaction pathways leading from the adsorbed alcohol to propene through a E2 mechanism have been calculated in the presence of coadsorbed (Na^+,OH^-). The calculated activation enthalpies and entropies (Table V-6) show little difference from the values on the non-doped surface in the three cases, the activated complex presenting a very similar structure.

Thus, no long-range interactions induced by the sodium introduction are observed, and only slight modifications of the adsorption mode on the nearest site (I) can be anticipated. Note that the results in terms of adsorption and reactivity are similar if the sodium ion is replaced by a proton – in other terms by a coadsorbed, dissociated water molecule – which indicates that the slight modifications observed here have to be attributed to the adsorbed OH^- moiety rather than to the sodium ion (see Appedix, section A10-6-). Nonetheless, the adsorption of (Na^+,OH^-) physically poisons one Al_{Va} site as an adsorbed water molecule would do, but this former entity is unlikely to desorb upon activation of the catalyst, while a water molecule may desorb, depending on the activation conditions.

V-4- Discussion

V-4-1- Nature of the alumina active face

The experimental evidence provided in this study suggests that a similar ensemble of adjacent active sites on dehydrated (100) terminations is involved in both conversion routes of isopropanol on γ -alumina and derived materials, leading to propene and diisopropylether. It was shown that, for a given isopropanol conversion at a given temperature, the selectivity of the reaction was unaffected by:

- changing the activation temperature (*i.e.* changing the OH coverage),
- changing the structure of the support from γ - to δ -alumina (*i.e.* changing the proportion of (100) terminations),
- poisoning by sodium (*i.e.* decreasing the activity of the catalyst in all the routes involved in the dehydration process).

In terms of facets involved, our conclusions are in agreement with those drawn by Kwak et al. regarding ethanol dehydration,²⁸ who also found the (100) termination to be the most reactive surface. They are also supported by our *ab initio* study. It must be emphasized that, if the (100) surface model had formerly been used for similar studies regarding ethanol dehydration,^{36,38,39} the (110) surface model used here takes into account the surface reconstruction recently proposed by Wischert et al.⁵⁵ which to the best of our knowledge leads to the most stable surface and has never been considered before.

In the present paper, the extent of hydration of the (100) and (110) surfaces (dehydrated and partially hydrated, respectively) was selected on the basis of a comparison between initial reaction rates and thermodynamic considerations. In a recent paper, Christiansen et al.⁴¹ have investigated the unique Al site of dehydrated surface (111) as a common active site for both dehydration pathways. This termination is usually considered as less abundant with respect to surfaces (100) and (110) and would be highly hydrated in our experimental conditions;⁴⁷ it was not considered here.

In all cases, isopropanol is shown to adsorb more favorably as an alcoholate on specific Lewis acidic sites. On the partially hydrated (110) surface, the key feature that would explain a lower reactivity seems to be the lack of basic species in the vicinity of the adsorbates, leading to higher activation enthalpies for both the formation of propene and of

diisopropylether than on dehydrated (100). This is in contrast with former studies in which this surface was found to be more reactive than the (100) termination; however, in these cases, the (110) surface was supposed dehydrated,³⁹ which is unlikely under the reaction conditions. This emphasizes the critical role of acid-base pairs on the surface for the dehydration of alcohols, and matches previous experimental²⁹ or theoretical results.⁴⁰

V-4-2- Nature of the active site and mechanism

On the (100) surface, a specific site (Al_{Va}) has been found to be able to adsorb isopropanol, to form both propene and diisopropylether with quite low activation enthalpies (125 and 112 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and to transform the ether into propene and isopropanol (118 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). We have shown that the proximity of the base center with the Al atom is determining, but the nature of the base center (OH group or oxygen atom) has little influence. Table V-7 shows the comparison between calculated activation enthalpies on the (100) surface (site Al_{Va}), on the (110) surface, and experimentally measured activation enthalpies. The experimental data match the calculated values on the (100) surface quite well. In line with Christiansen et al.³⁸ who investigated ethanol dehydration, we support a $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanism for the formation of the ether, although the mechanism proposed by Jain and Pilai,³¹ involving a weakly adsorbed, electrophilic second alcohol molecule, is found more favorable in the present work for a secondary alcohol like isopropanol. In contradiction with previous publications (related to ethanol),^{36,38} we found that E1_{cb} and E2 mechanisms for propene formation, that may both explain a primary kinetic isotope effect linked to the C-H bond breaking,^{23,30} are competitive from the enthalpic point of view, but we exclude the former on the basis of entropic considerations.

It should be noted though that we cannot exclude the role of additional sites, such as Al_{Vc} on the (100) facets which only promotes the formation of propene, or non-investigated defect sites (like corner or edges), that were proposed by Phung et al. as the active sites.⁵⁸

Table V-7 : Activation parameters calculated for the most favorable pathways on the (100) and (110) surfaces, and the experimentally determined enthalpy of activation on γ -alumina. Energies and enthalpies are given in kJ.mol^{-1} , entropies in $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, and are calculated at 200 °C.

		(100) Surface	(110) Surface	Experimental
Formation of	$\Delta_r H^\ddagger$ (kJ.mol^{-1})	125	158	128
Propene	$\Delta_r S^\ddagger$ ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	-8	+14	-
Formation of	$\Delta_r H^\ddagger$ (kJ.mol^{-1})	112	130	118
Diisopropylether	$\Delta_r S^\ddagger$ ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	-36	-13	-

The lower selectivity measured for diisopropylether cannot be related to the activation enthalpy – which is actually in favor of the formation of ether, both from experiments and calculations – nor to a difference in active site density, as both products can be produced on the same type of active site. We propose that an entropic factor plays a significant role in the selectivity: indeed, as shown in Table V-7, the activation entropy for the formation of propene is less negative than that for the formation of ether. The calculated activation Gibbs free energy, and thus the rate constant that can be derived, lie in the same range. The weak adsorption of the second alcohol required to produce diisopropylether may also be a factor which acts in favor of the formation of propene.

V-4-3- Role of water

The influence of water on isopropanol dehydration was shown to be decisive in many previous publications, and water is often considered as a poison³⁴ or as an inhibitor of the reaction.^{15,25,59,60} Our study suggests that two effects can be expected:

- We have shown that alumina does not deactivate under reaction conditions despite the production – and possible adsorption – of water during the process (at least for the conversions examined in this paper). This can be understood as water adsorbs more weakly than isopropanol on the surface, as shown by DFT results, and is displaced by isopropanol from the gas-phase (provided that there is still sufficient isopropanol in the gas-phase).
- However, we also demonstrate (see Figure V-8-(a)) that the initial isopropanol dehydration rate at 200 °C is low when the activation temperature is low and the surface is highly hydroxylated. This indicates that when the density of adsorbed OH

groups is initially high (activation at low temperature), isopropanol cannot displace pre-adsorbed water molecules. Otherwise, water would always be swept away upon isopropanol introduction and the activated surface would be identical under steady-state conditions whatever the activation temperature and have the same behavior whatever their initial hydration state. In these conditions, water can be considered as a poison for the catalyst.

A reason for that behavior could be that pre-adsorbed water forms a strong network of hydrogen bonding, and does not desorb sequentially, but by 'patches' that leave a locally dehydrated surface. The higher the activation temperature, the more dehydrated zones appear on the surface, and the more active sites are accessible. For an activation temperature of 450 °C or higher, the (100) surfaces are almost entirely accessible (this is actually the thermodynamic state of the surface as we show in our calculations), hence the maximum dehydration activity. During reaction, adsorption competition takes place only between isopropanol molecules and individual adsorbed water molecules, that are not as strongly H-bonded as pre-adsorbed OH groups, which may display cooperative effects. Such cooperative effects will be discussed in more details in the next chapter.

V-4-4- Role of sodium poisoning

Srinivasan et al.⁴⁴ observed from TPD experiments that small amounts of sodium (< 2000 ppm) cause the deactivation of the most active sites, which may still react but at the cost of a higher reaction temperature. The reason behind this phenomenon is not really understood. The disappearance of acidic protons replaced by sodium atoms should not explain this feature, as we showed that Brønsted acidity is not involved in this reaction. Lavalley et al.⁵⁶ proposed that due to long-range interactions, one sodium ion is able to deactivate up to ten active sites. Our calculations do not allow us to observe any long-range effect of the coadsorption of a (Na^+ , OH^-) species in the vicinity of an active site. The conclusions of Lavalley et al. actually rely on the assumption that *all Lewis acidic sites detected by pyridine adsorption* are active for catalysis, while we show that some of the γ -alumina Lewis acidic sites – for example those located on the (110) terminations – are less active toward isopropanol dehydration than others on the (100) surfaces.

We propose instead that the (OH^-) species associated to the Na^+ ion are very unlikely to desorb during activation, or to be displaced by isopropanol molecules from the gas-phase. It

can be inferred that sodium ions prevent water molecules from desorbing and from liberating the active site during activation. This would explain that a low-temperature activation (and thus the presence of pre-adsorbed water) and Na-poisoning of the surface have the same kind of effects on the γ -alumina reactivity toward isopropanol

If we consider that the Al_{Va} sites located on the (100) terminations (20 % of the total specific area) are the only active sites on γ -alumina, we can calculate a mean site density of $6.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$, while the mean sodium density introduced is of $3.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$. As the initial intrinsic reaction rate is decreased by 80 % upon introduction of sodium, we deduce that one sodium atom poisons 1.8 active sites, which is consistent with the hypothesis that one sodium atom directly poisons one site and may alter adsorption on the nearest site. Note that Phung et al. also assessed that the number of sodium atoms and poisoned sites are of the same order of magnitude,⁵⁸ but they attributed the catalytic activity of γ -alumina to Lewis acidic sites located to the corners and edges of the particles.

V-5- Conclusion

Through a combination of detailed experimental kinetic studies and DFT calculations, we examined the alkene-to-ether selectivity issue in the isopropanol transformation into propylene and diisopropylether on the (100) and (110) surfaces of γ -alumina. Both approaches suggest that all elementary steps required to explain the reaction mechanism of isopropanol dehydration occur on a single set of active sites. This is shown by: (i) tuning the amount of active sites by comparing γ and δ polymorphs, (ii) varying the activation temperature of the samples to modify the OH coverage, (iii) sodium poisoning, (iv) calculating reaction steps for the production of propene and ether on the two surface orientations at relevant hydroxyl coverage. The presence of a pentacoordinated Al_V as a Lewis acidic site and of a basic species in the vicinity are required to efficiently catalyze the three elementary steps: the direct formation of propene and of diisopropylether, or the conversion of diisopropylether into propene and isopropanol. For this purpose, the (100) facets seem more suited than the (110) terminations, which lack strong enough basic sites because they remain partially hydrated. We also give clue to the origin of sodium poisoning effects, observed to be a short-range effect, linked to the residual hydroxylation of the most reactive sites in the neighborhood of sodium cations. As a consequence, the activity of the catalyst will be a function of the amount of (100) surface exposed, but the higher selectivity observed for propene mainly depends on the activation thermodynamic parameters: while the activation enthalpy is close for the two direct reactions, the formation of propene is entropically favored over the formation of diisopropylether. Thus, our results suggest that for given conditions of catalytic tests, selectivities on alumina may only be tuned by changing the reaction temperature, and not by changing the morphology of the material, or its water or sodium coverage.

V-6- References

- (1) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1493–1513.
- (2) Serrano-Ruiz, J. C.; Dumesic, J. A. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 83–99.
- (3) Zhou, C.-H.; Xia, X.; Lin, C.-X.; Tong, D.-S.; Beltramini, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5588–5617.
- (4) Lin, Y.-C.; Huber, G. W. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 68–80.
- (5) Sun, Y.; Cheng, J. *Bioresour. Technol.* **2002**, *83*, 1–11.
- (6) Lee, J.; Parameswaran, B.; Lee, J.; Park, S. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. **2008**, *67*, 865–873.
- (7) Dürre, P. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1998**, *49*, 639–648.
- (8) Jojima, T.; Inui, M.; Yukawa, H. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *77*, 1219–1224.
- (9) Collas, F.; Kuit, W.; Clément, B.; Marchal, R.; López-Contreras, A. M.; Monot, F. *AMB Express* **2012**, *2*, 45–55.
- (10) Ai, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2579–2583.
- (11) Lauron-Pernot, H. *Catal. Rev.* **2006**, *48*, 315–361.
- (12) Knözinger, H.; Bühl, H.; Ress, E. *J. Catal.* **1968**, *12*, 121–128.
- (13) Clayborne, P. A.; Nelson, T. C.; DeVore, T. C. *Appl. Catal. A* **2004**, *257*, 225–233.
- (14) Dabbagh, H.; Mohammad Salehi, J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7619–7627.
- (15) Knözinger, H.; Köhne, R. *J. Catal.* **1966**, *5*, 264–270.
- (16) Knözinger, H.; Bühl, H. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1967**, *71*, 73–77.
- (17) Kallo, D.; Knözinger, H. *Chemie - Ing. Tech.* **1967**, *39*, 676–680.
- (18) Knözinger, H.; Ress, E. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1967**, *54*, 136–149.
- (19) Knözinger, H.; Stolz, H. *Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.* **1967**, *223*, 42–47.
- (20) Knözinger, H.; Ress, E. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1968**, *59*, 49–62.
- (21) Knözinger, H.; Bühl, H. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1969**, *63*, 199–201.
- (22) Knözinger, H.; Scheglila, A. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1969**, *63*, 197–198.

- (23) Knözinger, H.; Scheglila, A. *J. Catal.* **1970**, *17*, 252–263.
- (24) Knözinger, H.; Stolz, H. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1970**, *74*, 1056–1063.
- (25) Moravek, V.; Kraus, M. *J. Catal.* **1984**, *87*, 452–460.
- (26) Decanio, E. *J. Catal.* **1992**, *135*, 444–457.
- (27) Golay, S.; Doepper, R.; Renken, A. *Appl. Catal. A* **1998**, *172*, 97–106.
- (28) Kwak, J. H.; Mei, D.; Peden, C. H. F.; Rousseau, R.; Szanyi, J. *Catal. Letters* **2011**, *141*, 649–655.
- (29) Berteau, P.; Ceckiewicz, S.; Delmon, B. *Appl. Catal.* **1987**, *31*, 361–383.
- (30) Shi, B.; Dabbagh, H. A.; Davis, B. H. *Top. Catal.* **2002**, *18*, 259–264.
- (31) Jain, J. R.; Pillai, C. N. *J. Catal.* **1967**, *9*, 322–330.
- (32) Shi, B.; Davis, B. H. *J. Catal.* **1995**, *157*, 359–367.
- (33) Phung, T. K.; Lagazzo, A.; Rivero Crespo, M. Á.; Sánchez Escribano, V.; Busca, G. *J. Catal.* **2014**, *311*, 102–113.
- (34) DeWilde, J. F.; Chiang, H.; Hickman, D. A.; Ho, C. R.; Bhan, A. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 798–807.
- (35) Cai, S.; Sohlberg, K. *J. Mol. Catal. A* **2003**, *193*, 157–164.
- (36) Kwak, J. H.; Rousseau, R.; Mei, D.; Peden, C. H. F.; Szanyi, J. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1557–1561.
- (37) Roy, S.; Mpourmpakis, G.; Hong, D.; Vlachos, D. G.; Bhan, A.; Gorte, R. J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1846–1853.
- (38) Christiansen, M.; Mpourmpakis, G.; Vlachos, D. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1965–1975.
- (39) Jenness, G. R.; Christiansen, M. A.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G.; Gorte, R. J. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12899–12907.
- (40) Kostestkyy, P.; Yu, J.; Gorte, R. J.; Mpourmpakis, G. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3861–3869.
- (41) Christiansen, M. A.; Mpourmpakis, G.; Vlachos, D. G. *J. Catal.* **2015**, *323*, 121–131.
- (42) Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokidis, X.; Toulhoat, H.; Le Loarer, J.-L.; Jolivet, J. P.; Froidefond, C. In *Handbook of Porous Materials*; Wiley-VCH, Ed.; Weinheim, 2002; p. 1591.

- (43) Narayanan, C. R.; Srinivasan, S.; Datye, A. K.; Gorte, R.; Biaglow, A. *J. Catal.* **1992**, *138*, 659–674.
- (44) Srinivasan, S.; Narayanan, C. R.; Biaglow, A.; Gorte, R.; Datye, A. K. *Appl. Catal. A* **1995**, *132*, 271–287.
- (45) Srinivasan, S.; Narayanan, C. R.; Datye, A. K. *Appl. Catal. A* **1995**, *132*, 289–308.
- (46) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.
- (47) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.
- (48) Joubert, J.; Fleurat-Lessard, P.; Delbecq, F.; Sautet, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7392–7395.
- (49) Joubert, J.; Salameh, A.; Krakoviack, V.; Delbecq, F.; Sautet, P.; Copéret, C.; Basset, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23944–23950.
- (50) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry, 5th Edition*; Springer, Ed.; 2007; pp. 546–557.
- (51) Amatore, C.; Jutand, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254–278.
- (52) Kozuch, S.; Shaik, S. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 101–110.
- (53) Rozanska, X.; van Santen, R.; Hutschka, F.; Hafner, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7655–7667.
- (54) Leydier, F.; Chizallet, C.; Costa, D.; Raybaud, P. *J. Catal.* **2015**.
- (55) Wischert, R.; Laurent, P.; Copéret, C.; Delbecq, F.; Sautet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14430–14449.
- (56) Saad, A. B. M.; Ivanov, V. A.; Lavalley, J. C.; Nortier, P.; Luck, F. *Appl. Catal. A* **1993**, *94*, 71–83.
- (57) Digne, M.; Raybaud, P.; Sautet, P.; Guillaume, D.; Toulhoat, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2577–2582.
- (58) Phung, T. K.; Herrera, C.; Larrubia, M. Á.; García-Diéguez, M.; Finocchio, E.; Alemany, L. J.; Busca, G. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *483*, 41–51.
- (59) Knözinger, H.; Kochloefl, K.; Meye, W. *J. Catal.* **1973**, *28*, 69–75.
- (60) De Mourgues, L.; Peyron, F.; Trambouze, Y.; Prettre, M. *J. Catal.* **1967**, *7*, 117–125.

Chapitre VI - Approche multi-échelles de la déshydratation de l'isopropanol : de la modélisation moléculaire à la modélisation cinétique

« Les courbes qui n'ont pas de tangente sont la règle. [...] À certains grossissements, pour certains procédés d'investigation, le continu régulier peut représenter les phénomènes, un peu comme une feuille d'étain qui enveloppe une éponge, mais qui n'en suit pas vraiment le contour délicat et compliqué. »

Jean Perrin, *Les Atomes*, 1913

Dans le chapitre précédent, nous avons exploré la réactivité de l'isopropanol sur solides aluminiques sous l'angle expérimental et modélisation moléculaire. Les mécanismes de formation du propène et du diisopropyléther ont pu être déterminés à l'échelle moléculaire, avec des enthalpies d'activation proches des valeurs expérimentales mesurées. Par ailleurs, les deux approches s'accordent sur le fait que les produits sont formés préférentiellement sur les facettes (100) de l'alumine γ à travers un intermédiaire commun localisé sur un atome d'aluminium spécifique.

Néanmoins, les calculs de modélisation moléculaire que nous avons réalisés à ce stade concernent la réactivité du système extrapolée à *conversion nulle* en isopropanol. Ils ne prennent pas en compte l'intervention de réactions secondaires comme la décomposition de l'éther, fortement suspectée aux longs temps de contacts où la sélectivité en éther diminue après avoir atteint un maximum. Or d'un point de vue pratique, il est important de savoir prévoir la réactivité et la sélectivité du catalyseur pour des conversions différentes de zéro. Par ailleurs, les calculs DFT sont réalisés pour une pression d'isopropanol considérée comme nulle, ce qui n'est pas le cas lors des mesures cinétiques. Enfin, du calcul *ab initio* seul ne peuvent être déduit aisément l'accord quantitatif avec l'expérience (si l'on excepte les données d'enthalpies d'activation), activité et sélectivité macroscopique étant les

conséquences de l'ensemble des caractéristiques des chemins réactionnels en compétition (également les entropies d'activation, le nombre de sites actifs).

Afin de combler cet écart entre expérience et modélisation moléculaire, soit entre l'échelle macroscopique et la description à l'échelle moléculaire, le recours à la modélisation cinétique est nécessaire. Nous avons utilisé à cette fin le logiciel Chemkin®, qui intègre un ensemble d'équations de vitesse issues du mécanisme de la réaction pour calculer la composition d'un mélange réactionnel en sortie de réacteur dans des conditions expérimentales données (composition initiale, débit de réactifs, température de réaction...). Une de ses fonctionnalités permet de réaliser ce type de calculs pour des réactions de surface, ce qui nous intéresse ici. Il ne s'agit cependant pas d'un logiciel qui permet d'ajuster automatiquement les grandeurs simulées aux valeurs expérimentales. Tout ajustement doit être réalisé manuellement en modifiant les paramètres entrés dans le modèle.

L'objectif de ce chapitre consiste à proposer un schéma réactionnel complétant l'étude du site actif et permettant d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus sur l'alumine γ pour toute la gamme de conversion, en s'appuyant initialement sur les résultats de modélisation moléculaire. Ce paragraphe d'introduction précise la méthodologie employée.

Nous avons considéré jusqu'à présent les transformations de l'isopropanol sur l'atome d'aluminium Al_{Va} de la face (100) de l'alumine comme site principal. Mais nous savons par ailleurs que des sites voisins peuvent être impliqués (formation de l'éther). Dans ce chapitre, nous considérerons que toutes les étapes élémentaires se déroulent en un même endroit de la surface (100) que nous appellerons « macro-site » et que nous noterons S dans la suite du chapitre. Ce macro-site regroupe un ensemble de plusieurs « sites » d'adsorption, l'aluminium Al_{Va} et deux sites « annexes » définis dans la suite. Nous avons estimé la densité *moyenne* de ce macro-site en surface de l'alumine d'après notre modèle moléculaire. Le site Al_{Va} est présent sur le modèle de la surface (100) à hauteur de $3,56 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$, et la surface (100) représente environ 20 % de la surface d'alumine exposée. Nous supposons de plus que tous les sites Al_{Va} sont actifs, et donc la densité surfacique moyenne du site actif peut donc être estimée à $7,12 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$, ce qui est en bon accord avec les valeurs estimées expérimentalement que l'on retrouve dans la littérature (Knoezinger et al. l'estiment entre $1,7$ et $17 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$).^{1,2} Dans l'affinement de notre modèle, nous autoriserons une variation de l'ordre de 10 % autour de cette valeur, ce qui correspondrait à un pourcentage de surface (100) exposée variant entre 18 et 22 %, ce qui semble raisonnable.

Le mécanisme est constitué d'un ensemble d'étapes élémentaires se produisant sur ce macro-site (adsorptions, réactions, désorptions), dont les constantes de vitesse sont des paramètres entrés par l'utilisateur et fixés au cours d'un calcul donné. Nous utiliserons comme base de départ les valeurs d'enthalpie et d'entropie d'adsorption ou d'activation calculées par DFT. Notons que certaines étapes élémentaires correspondent à des processus chimiques de même nature. Par souci de simplification, afin de limiter le nombre de variables potentielles dans le problème, nous contraindrons les valeurs de constantes pour des phénomènes similaires à prendre des valeurs identiques, ce qui représente une approximation forte mais nécessaire au perfectionnement du modèle cinétique.

Enfin, les valeurs d'enthalpie et d'entropie sont sujettes à une incertitude intrinsèque liée à la méthode de calcul, que nous estimons respectivement à 10 kJ.mol^{-1} et $15 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (voir sections II-2-2- et III-1-). Des adaptations des valeurs initiales dans ces gammes pourront donc être considérées comme acceptables. Néanmoins, nous serons amenés dans certains cas à modifier les valeurs des constantes au-delà de ces limites pour expliquer les résultats expérimentaux. Ces cas seront discutés en détail et feront l'objet de calculs complémentaires de DFT afin de mettre en évidence des tendances qui permettent d'expliquer les variations nécessaires.

Ce chapitre est présenté ci-après sous la forme d'un projet d'article.

Multi-scale modeling and experimental kinetics of alcohol dehydration on γ -alumina

Kim Larmier,^{1,2,3} André Nicolle,⁴ Céline Chizallet,³ Nicolas Cadran,³ Sylvie Maury,³ Anne-Félicie Lamic-Humblot,^{1,2} Eric Marceau,^{1,2} Hélène Lauron-Pernot^{1,2}

¹ Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 7197 CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, F-75005, Paris, France.

² CNRS, UMR 7197 CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, F-75005, Paris, France.

³ IFP Energies nouvelles, Catalysis and Separation Division, Rond-Point de l'échangeur de Solaize, BP3, 69360 Solaize.

⁴ IFP Energies nouvelles, Powertrain and Vehicle Division, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Reuil-Malmaison Cedex - France

VI-1- Introduction

Although many studies have been published about the reaction mechanism of alcohol conversion on γ -alumina, both experimentally^{3–22} and theoretically,^{23–27} few attempts have been made to explicitly model the reactivity under operating conditions, and especially to explain the alkene-to-ether selectivity. In particular, predicting the behavior of the system and the evolution of alkene/ether selectivity when conversion increases (and thus as more and more water is present in the gas-phase) is a challenging question that has not been addressed yet satisfactorily and that we would like to study in this chapter.

In the case of heterogeneous catalysis, pure kinetic modeling based on the fitting of experimental data does not allow unraveling the reaction mechanism at the molecular level, or does not always allow discriminating between different models. Knoezinger et al.¹⁰ first tried to build different reaction models for the dehydration of alcohols, but concluded that the discrimination was not possible due to complex multi-parameter equations. More recently, DeWilde et al.² have built an analytical model to interpret initial reaction rate measurements in the case of ethanol conversion on γ -alumina, extracting rate and adsorption constants by fitting the experimental data. They have assumed that alkene and ether are formed on non-equivalent Lewis acidic sites, and proposed an inhibition mechanism by the formation of water-isopropanol dimers or trimers at the surface of the catalyst.^{2,28} However, the authors only examined the behavior of the system at low conversion, and the reaction mechanism at the molecular scale and the active sites location have not been determined.

Since *ab initio* calculations allow obtaining rate constants and adsorption constants from electronic structure modeling, they can be used as input in order to improve kinetic modeling. This approach has been used recently for gas-phase reactions,^{29–32} and seminal works provide a firm basis for its extension to surface reactions.^{33–36} Christiansen et al.³⁷ recently proposed a DFT-driven kinetic modeling of the dehydration of ethanol on γ -alumina and compared the predicted rates to measurements performed by DeWilde et al.;² as a consequence, only the behavior at low conversion was examined. The authors considered the dehydrated (111) facets of γ -alumina as the active facets for DFT calculations, and used a multi-site model within the mean field theory. Contrary to what DeWilde et al. have stated, ethylene and diethylether were supposed to be formed through a common intermediate on equivalent acidic sites.

In the previous chapter,³⁸ we showed by means of a combined experimental and *ab initio* approach that propene and diisopropylether are both preferentially formed on the (100) facets of γ -alumina, through a common surface intermediate, and that each elementary step of the overall mechanism is likely to occur on the same set of neighboring atoms. However, taking secondary reactions such as diisopropylether conversion into account, as shown by Knoezinger et al.,³ is mandatory to explain the behavior of the system over the whole conversion range. We propose herein a multi-scale modeling of the reactivity of isopropanol on γ -alumina, complemented by diisopropylether decomposition experimental and DFT investigations. Starting from DFT calculations results, we will construct a global reaction scheme over the whole conversion range through a bottom-up approach. Simulations will be compared with experimental results and the reaction model built up through microkinetic modeling will be adapted by using additional DFT calculations.

VI-2- Experimental section and methods

Les procédures expérimentales employées pour obtenir les résultats expérimentaux et réaliser les calculs de modélisation moléculaire sont similaires à celles décrites dans les chapitres précédents (Chapitre II - et section V-2-). Elles ne sont donc pas reproduites ici, à l'exception des éléments spécifiques à ce chapitre.

VI-2-1- Kinetic steady-state measurements

In a typical experiment, γ -alumina was activated for 3 h at 450 °C (7.5 °C.min⁻¹) under nitrogen flow (Azote U Air Liquide, 20 mL.min⁻¹) and cooled down under N₂ to the temperature of isopropanol dehydration (T = 180 to 220 °C). Isopropanol (Sigma-Aldrich, 99 %) or diisopropylether (Sigma-Aldrich, 98 %) was stored in a saturator whose temperature was set to 5 °C in order to deliver a partial pressure of 1.5 and 4.5 kPa, for isopropanol and diisopropylether respectively, in the nitrogen flow (6.0 to 60.0 mL.min⁻¹). It was checked by varying the amount of catalyst loaded and the reactant flow rate that diffusion limitations were not observed in these conditions. Only propene and diisopropylether were detected from isopropanol conversion, and only propene and isopropanol from diisopropylether.

Initial reaction order with respect to the isopropanol partial pressure measurements have been carried out by changing the initial isopropanol pressure $P_{iPOH,0}$ (from 1.25 to 3.0 kPa) and plotting $\ln(r_{0,i})=f(\ln(P_{iPOH,0}))$.

The extent of the reaction at steady-state was increased by increasing the catalyst mass m_{cat} in the catalytic bed (while keeping the total volume equal to 0.1 mL by adding SiC) or decreasing the inlet flow rate Q (from 60.0 to 6.0 cm³.min⁻¹, CNTP). Note that in this last case, the conversion was always recovered when the inlet flow rate is increased back to its initial value after several hours under stream, provided that conversion had not reached 80 % previously. For conversions higher than 80 %, irreversible poisoning of the surface occurred, probably by water or coking, and conversion was not completely restored. We chose to plot the results of the experiments performed with different catalyst masses with a common abscissa: evolution of partial pressures was plotted *versus* the alumina mass-to-flow rate ratio (m_{cata}/Q , in g.s.L⁻¹). This value is referred to as “contact time” in the article, although it does not exactly correspond to its canonical definition.

VI-2-2- Kinetic modeling

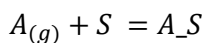
a- Reactor model

Kinetic modeling simulations were performed using the Chemkin® software.³⁹ Based on the very low axial Peclet numbers computed ($Pe \ll 1$), the present fixed bed reactor was modeled as a single CSTR (Continuously Stirred Tank Reactor) of 0.033 cm³ volume accessible to the fluid. Temperature was set to the monitored reaction temperature (180, 200 or 220 °C) and the total pressure was set to 1.0 atm.

b- Rate constant definitions

In the Chemkin formalism we used, all rates are expressed in mol.cm⁻².s⁻¹. We consider only two types of elementary steps:

- Adsorption/desorption reaction of a molecule A with a surface species S to form an adsorbate A_S :



Equation VI-1

The rate expressions for adsorption are

$$r = k_{ads}[A_{(g)}][S] \quad \text{Equation VI-2}$$

where $[A_{(g)}]$ and $[S]$ are the concentrations of A in the gas-phase (in mol.cm^{-3}) and of the surface species S (in mol.cm^{-2}), respectively. This reaction is considered as not activated, and we use Equation VI-3 derived from the Hertz-Knudsen equation³⁹ to evaluate the corresponding rate constant:

$$k_{ads} = \frac{s_{0,A}}{L_{tot}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} \quad \text{Equation VI-3}$$

where L_{tot} is the total surface site density (mol.cm^{-2}), M_A the molecular weight of the species A , and $s_{0,A}$ the initial sticking probability of the molecule A , which is assumed to be 1 for every species. k_{ads} is expressed in $\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$.

For the desorption reaction – the backward reaction of Equation VI-1 – the corresponding rate constant k_{des} (in s^{-1}) is defined as

$$k_{des} = \frac{C^0 k_{ads}}{K_{ads}} \quad \text{Equation VI-4}$$

with
$$K_{ads} = \exp\left(-\frac{\Delta_{ads}H^0 - T\Delta_{ads}S^0}{RT}\right) \quad \text{Equation VI-5}$$

and
$$C^0 = \frac{P^0}{RT} \quad \text{Equation VI-6}$$

K_{ads} is the thermodynamic adsorption equilibrium constant, C^0 a reference gas phase concentration (mol.cm^{-3}) and P^0 is the reference pressure, taken equal to 1 atm ($1.013 \cdot 10^5$ Pa). The adsorption enthalpies and entropies are the results of DFT calculations.

- Surface reactions :

$$A_S = B_S \quad \text{Equation VI-7}$$

for which the rate expressions are

$$r = k[A_S] \quad \text{Equation VI-8}$$

where $[A_S]$ is the surface concentration of the species A_S (in mol.cm^{-2}). The rate constant k (s^{-1}) in the forward direction is derived from DFT calculated values according to the Eyring equation:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger - T\Delta_r S^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{Equation VI-9}$$

where $\Delta_r H^\ddagger$ and $\Delta_r S^\ddagger$ are respectively the activation enthalpy and entropy. The backward reaction rate constant k_- (s^{-1}) is defined as

$$k_- = \frac{k}{K^\circ} \quad \text{Equation VI-10}$$

where K° is the equilibrium constant associated to Equation VI-7. Thermodynamic consistency is ensured by setting K° as the result of the Hess equation, using the calculated adsorption parameters for the different molecules and gas-phase reaction parameters (see Equation VI-11 and Figure VI-1, as well as Table VI-1)

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ_{(g)} - \Delta_{\text{ads}} G^\circ(\text{I}) + \Delta_{\text{ads}} G^\circ(\text{W}) + \Delta_{\text{ads}} G^\circ(\text{P}) \quad \text{Equation VI-11}$$

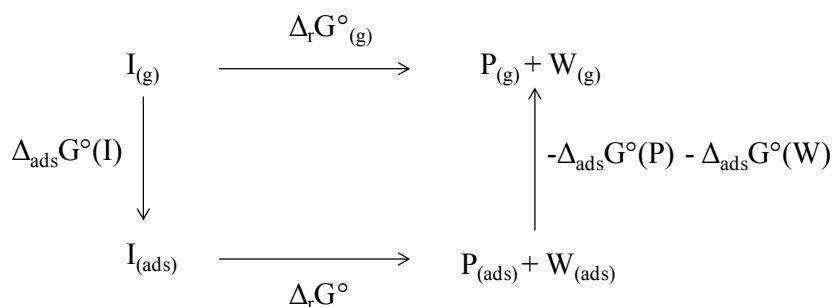


Figure VI-1 : Hess cycle used for the thermodynamic consistency. Example: formation of propene.

c- Sensitivity analysis

Sensitivity factors $S_{i,j}$ (species i , elementary step j) were calculated with respect to the reaction rate constants by increasing by 10 % the rate constant corresponding to the examined elementary step, and running the simulation. We calculate $S_{i,j}$ through the following formula:³⁹

$$S_{i,j} = \frac{C_i - C_{i,0}}{C_{i,0}} \times \frac{k_{j,0}}{k_j - k_{j,0}} \quad \text{Equation VI-12}$$

where C_i and $C_{i,0}$ are the concentrations of the species i calculated with and without increasing the rate constant, respectively, and k_j and $k_{j,0}$ the rate constants of reaction j , with or without increase, respectively. The determination of sensitivity factors helps to evaluate which steps in the mechanism influence the most the consumption of isopropanol or the formation of propene and diisopropylether.

This procedure was only carried out for the most advanced model (**Model 2**, see below). A given catalyst mass was considered (30 mg), and four different flow rates were investigated, corresponding to four different isopropanol conversions: 230 cm³.min⁻¹ (10 % conversion), 55 cm³.min⁻¹ (30 % conversion), 25 cm³.min⁻¹ (50 % conversion) and 14 cm³.min⁻¹ (70 % conversion).

VI-3- Results

VI-3-1- Model description

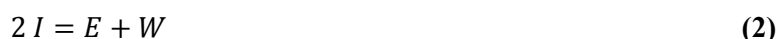
a- Reaction scheme

As initially proposed by Knoezinger³ and suggested by the kinetic study presented in the previous chapter,³⁸ at least three routes are required to describe the transformations of isopropanol on γ -alumina :

1. the direct formation of propene (*P*) and water (*W*) from one molecule of isopropanol (*I*)



2. the direct formation of diisopropylether (*E*) and water from two molecules of isopropanol



3. the conversion of ether into propene and isopropanol



The standard enthalpies and entropies calculated by DFT for the three gas phase reactions are given in Table VI-1.

Table VI-1 : Standard thermodynamic values calculated by DFT at 200 °C for reactions (1-3).

Reaction	$\Delta_r H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S^0$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	$\Delta_r G^0$ (kJ.mol ⁻¹)
(1)	62.7	156.9	-11.5
(2)	-10.6	-7.8	-6.9
(3)	70.5	167.6	-8.8

b- Macro-site model

Experimental and theoretical evidence suggests that all routes can be catalyzed by a single set of connected sites located on the (100) surface.³⁸ We thus considered a unique macro-site able to accommodate several molecules, matching the molecular-scale DFT simulation cell, from the models by Digne et al.^{40,41} (Figure VI-2). This macro-site contains the main Lewis acidic aluminum atoms (namely Al_{Va}), and two chemically relevant neighbouring adsorption sites: the oxygen atom (O_{3a'}) which accommodates the second

isopropanol molecule required for the formation of diisopropylether, and the neighboring aluminum atoms Al_{Vb} and Al_{Vc} required to accommodate the propene immediately after its formation. We adopt a schematic figuration for this macro-site. On Figure VI-2, the circle stands for the Al_{Va} site, the square for the O_{3a} oxygen atom and the diamond for the row of aluminium atoms.

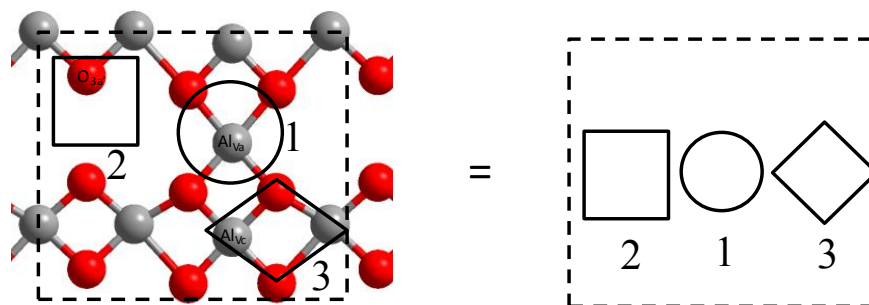
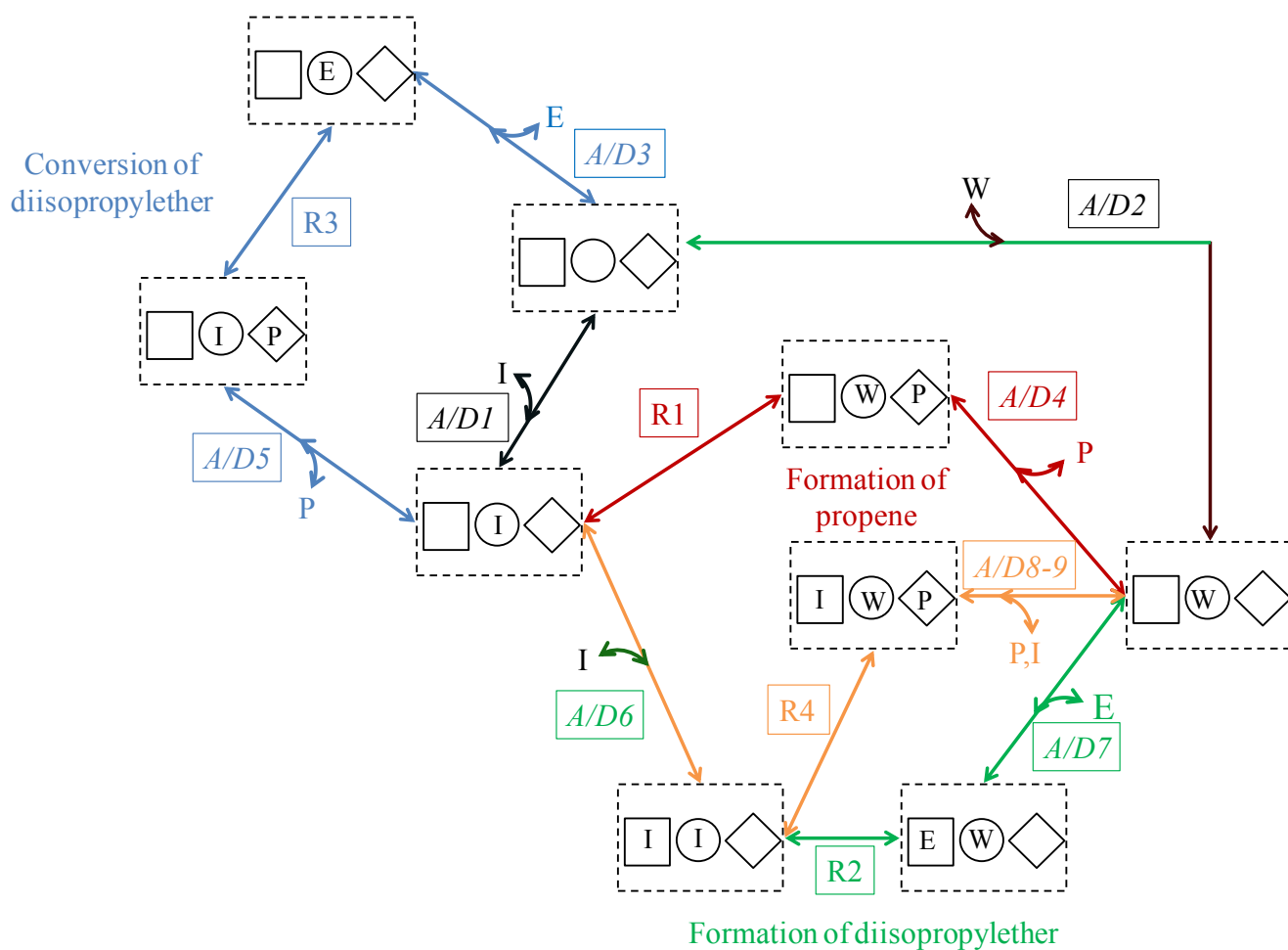


Figure VI-2 : Molecular model of the macro-site on the (100) surface of γ -alumina and its schematic representation.

The (100) facets are usually considered to compose 20 % of the exposed γ -alumina surface, while (110) is the major termination (70 %) and (111) the minor terminations (10 %).⁴² Considering that (100) facets are the only active facets, we estimate a mean active site density of $7.12 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$.

We showed that the Al_{Va} site is the most favorable for the adsorption of water and isopropanol. It is also the adsorption site for water originally formed from the decomposition of isopropanol into propene. We will consider that the empty macro-site initially accommodates isopropanol, water or diisopropylether on the Al_{Va} site. The complete mechanism from which we start is schematically represented on Scheme 1. The reaction nomenclature and parameters calculated by DFT are given in Table VI-2. The naming in Table VI-2 is the following: surface species are noted $A_{\text{site_S}}$, where A is the chemical species (Isopropanol, Water, Propene or diisopropylEther), and “site” indicates on which atom this species is adsorbed within the macro-site S, using the naming of Figure VI-2 (2, 1 or 3 from left to right). Up to three species can be simultaneously adsorbed in the macro-site. Finally, reaction rates of similar nature are set to the same values of energies for the sake of simplification. This latter point is a strong, but necessary constraint in our model.

This is referred to as **Model 1** throughout the chapter.



Scheme VI-1 : Schematic representation of the mechanism including two direct reaction pathways for isopropanol dehydration and one secondary reaction pathway: the conversion of diisopropylether in propene and isopropanol (**Model 1**). I : Isopropanol ; W : Water ; P : Propene ; E : diisopropylether. All elementary steps are defined as bidirectional. Chemical reactions are labeled R1-4, while adsorption/desorption reactions are labeled A/D1-9.

Table VI-2 : DFT calculated parameters for the elementary steps of Model 1. I : Isopropanol ; W : Water ; P : Propene ; E: diisopropylether; S : surface macro-site. Enthalpies are given in kJ.mol^{-1} , entropies in $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. ^a: data not explicitly calculated, instead we considered these data to be equal to the calculated parameters for similar chemical reactions, independently of any co-adsorbed species.

Reaction N°	Equation	DFT calculated values (Chapter V)	
		$\Delta_r H^\ddagger$	$\Delta_r S^\ddagger$
R1	$I_1_S = W_1P_3_S$	125	-8
R2	$I_2I_1_S = E_2W_1_S$	112	-36
R3	$E_1_S = I_1P_3_S$	118	-16
R4	$I_2I_1_S = I_2W_1P_3_S$	125 ^a	-8 ^a
Adsorption/ Desorption	Equation (Adsorption)	$\Delta_{\text{ads}} H^\circ$	$\Delta_{\text{ads}} S^\circ$
A/D 1	$I + S = I_1_S$	-121	-186
A/D 2	$W + S = W_1_S$	-100	-160
A/D 3	$E + S = E_1_S$	-127	-206
A/D 4	$P + W_1_S = W_1P_3_S$	-40	-160
A/D 5	$P + I_1_S = I_1P_3_S$	-40 ^a	-160 ^a
A/D 6	$I + I_1_S = I_2I_1_S$	-60	-145
A/D 7	$E + W_1_S = E_2W_1_S$	-50	-210
A/D 8	$P + I_2W_1_S = I_2W_1P_3_S$	-50 ^a	-160 ^a
A/D 9	$I + W_1_S = I_2W_1_S$	-60 ^a	-145 ^a

Four main routes can be highlighted in this mechanism:

1. Red route : direct formation of propene and water from a single adsorbed isopropanol molecule on Al_{Va} (site 1). This route consists of the sequence of elementary reactions A1 / R1 / D4 / D2 : isopropanol first adsorbs on Al_{Va} (**A1**), then reacts to form propene on the aluminum row (site 3) and water on Al_{Va} (**R1**), which both desorb, (**D4**) and (**D2**) (propene first, as it is the most weakly adsorbed).
2. Green route : Direct formation of diisopropylether from two coadsorbed isopropanol molecule, on Al_{Va} and $\text{O}_{3a'}$ (site 2). This route consists of the sequence of elementary reactions A1 / A6 / R2 / D7 / D2: isopropanol first adsorbs on Al_{Va} (**A1**), then a second isopropanol molecule adsorbs on $\text{O}_{3a'}$ (**A6**), the two isopropanol molecules react to form diisopropylether on $\text{O}_{3a'}$ and water on Al_{Va} (**R2**) which both desorb, (**D7**) and (**D2**) (diisopropylether first, as it is the most weakly adsorbed on its site).
3. Blue route : conversion of diisopropylether adsorbed on Al_{Va} into isopropanol and propene. This route consists of the sequence of elementary reactions A3 / R3 / D5 / D1 : diisopropylether first adsorbs on Al_{Va} (**A3**), then reacts to form propene on the aluminum row and isopropanol on Al_{Va} (**R3**) which successively desorb (propene first, as it is the most weakly adsorbed), (**D5**) and (**D1**).

4. Orange route : formation of propene from an adsorbed isopropanol molecule on Al_{Va} with a coadsorbed, spectator isopropanol molecule adsorbed on $\text{O}_{3\text{a}}$. The addition of this route is required to successfully reproduce the reaction orders (see below). This route consists of the sequence of elementary reactions A1 / A6 / R4 / D8 / D9: isopropanol first adsorbs on Al_{Va} (**A1**), then a second isopropanol molecule adsorbs on $\text{O}_{3\text{a}}$ (**A6**). The isopropanol molecule on Al_{Va} reacts to form propene on the aluminum row and water on Al_{Va} (**R4**) which both desorb along with the spectator isopropanol molecule, (**D4**), (**D8**) and (**D2**) (propene first, as it is the most weakly adsorbed).

Note that in the case of the adsorption of isopropanol or water on Al_{Va} , the most favorable adsorption mode implies the breaking of a O-H bond, forming a surface {isopropylate - proton} or {hydroxyl - proton} pair, respectively. We showed that the dissociation process is a rapid equilibrium, and additionally that the separation of this pair is highly unfavorable. As a consequence, this model only considers the most stable adsorption mode for water or isopropanol. We show in the Appendix (section A11-) that considering two adsorption modes (associated and dissociated) for isopropanol and water on Al_{Va} , and therefore the inter-conversion between the two forms, can be neglected in the kinetic analysis. Moreover, as Al_{Va} provides the most stable adsorption state for isopropanol, water and diisopropylether, we consider that the first step should always correspond to the adsorption of one of these three molecules on Al_{Va} (within the empty macro-site).

VI-3-2- Short contact time

We first examine **Model 1** with the parameters calculated by DFT at short contact time ($m_{\text{cata}}/Q < 5.0 \text{ g.s.L}^{-1}$), and thus low conversion ($< 10\%$), by simulating initial rate measurements as a function of the initial isopropanol partial pressure (initial order determination) and as a function of the reaction temperature (activation enthalpy determination).

Figure 3 shows the experimental data points (marks) and the simulation results (dotted line) using **Model 1** and the kinetic parameters from Table 2, while Table 3 gives the reaction apparent order for isopropanol and the results of Eyring plots. Experimental results indicate that both the formation of propene and diisopropylether have a zero-order dependence to the initial isopropanol partial pressure. They react with intrinsic activation enthalpies of 128 and 118 kJ.mol^{-1} , respectively.

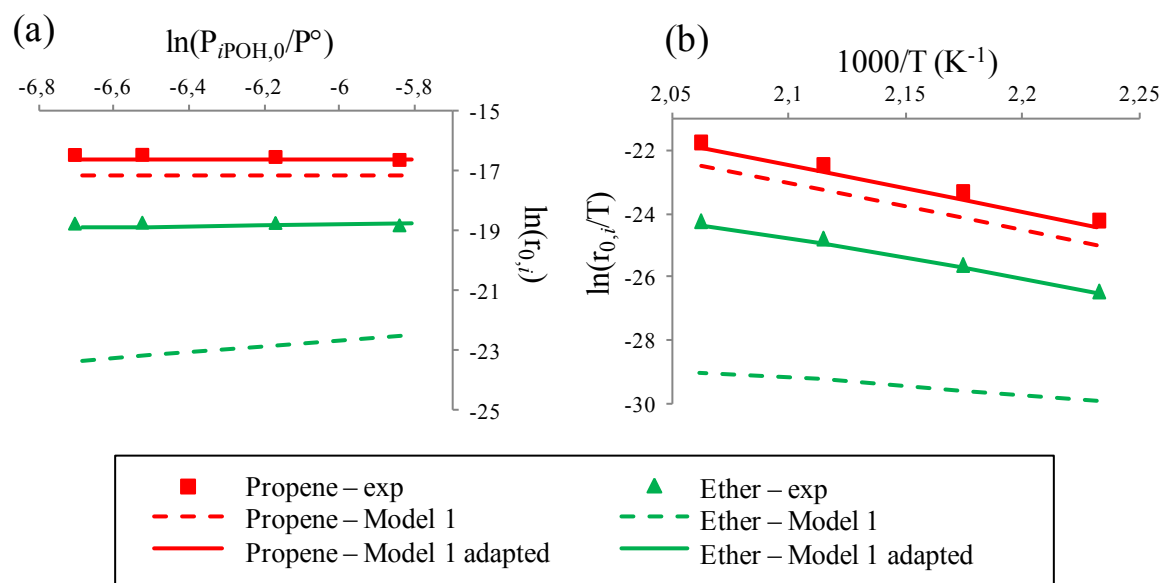


Figure VI-3 : Initial propene and diisopropylether formation rate dependence (a) with isopropanol initial partial pressure (reaction temperature 200 °C) ; (b) with reaction temperature (Eyring Plot) (initial $P_{iPOH} = 1.5$ kPa). Simulations are performed considering Model 1 (dotted line) and the adapted Model 1 (solid line). Experiments and simulations were performed at constant, short contact time ($m_{cata} = 4$ mg, total volume = 0.1 cm^3 , flow rate = $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

Table VI-3 : Apparent isopropanol order and activation enthalpy determined from the plots of Figure VI-3. Experimentally measured and simulated data (Sim.) according to different models are shown.

		Order Plot		Eyring Plot	
		App. Order	R ²	$\Delta_r H^\ddagger$ (kJ.mol ⁻¹)	R ²
Formation of Propene	Experimental	-0.08	0.9624	128	0.9995
	Sim. – Model 1	0.03	0.9822	127	0.9999
	Sim. – adapted Model 1	0.02	0.9745	128	0.9999
	Sim. – Model 2	0.00	0.8442	124	0.9999
Formation of Diisopropylether	Experimental	0.10	0.7193	118	0.9992
	Sim. – Model 1	1.11	0.9998	50	0.9988
	Sim. – adapted Model 1	0.25	0.9839	110	0.9985
	Sim. – Model 2	0.26	0.9830	110	0.9985

The formation of propene is quantitatively reproduced by the present model. The observed initial zero-order and activation enthalpies are retrieved from the simulations, while the error on the absolute determined rate is only of a factor of 1.7 to 2.0. This error is actually very low

(Christiansen et al.³⁷ obtained good trends in the rate evolutions with partial pressures but with two orders of magnitude of difference with the absolute experimental rates) and may be explained by the uncertainty on both the activation entropy and on the active site density, which we roughly estimated on the basis of a geometric model.

On the contrary, the formation of diisopropylether is poorly reproduced: experimental results yield a zero-order dependence on the initial isopropanol partial pressure, and an activation enthalpy of 118 kJ.mol⁻¹, while the simulation yields a first-order dependence on the isopropanol partial pressure and an activation enthalpy of 50 kJ.mol⁻¹. These two observations are closely related: first-order heterogeneous kinetics implies that the experimentally measured, apparent activation enthalpy is the sum of the intrinsic activation enthalpy (112 kJ.mol⁻¹) and the adsorption enthalpy (60 kJ.mol⁻¹), which is precisely what is observed here. As a result, the simulated rates differ from experimental values by a factor in the range of 30 to 120, which is very high compared to what could be obtained for propene. It is thus likely that solving the problem of the reaction order should also solve the discrepancy of the activation enthalpy.

Table VI-4 : Surface site distribution in % at short contact time ($m_{\text{cata}} = 4$ mg, flow rate = 60 cm³.min⁻¹, isopropanol conversion < 10 %, $T_R = 200$ °C, $P_{i\text{PrOH},0} = 1.5$ kPa) for the different models examined in the chapter (Model 1, Model 1-adapted, Model 2). The species representing a negligible fraction of the surface sites (< 0.01 %) have been omitted. The species I₁W₃_S, I₂I₁W₃_S and W₁W₃_S are irrelevant to Model 1 and Model 1-adapted as they do not exist in these schemes. The molecules that are formed from the different surface species are also indicated.

	S	I ₁ _S	I ₂ I ₁ _S	W ₁ _S	I ₂ W ₁ _S	E ₁ _S	I ₁ W ₃ _S	I ₂ I ₁ W ₃ _S	W ₁ W ₃ _S
Species formed	none	P,W	P,E,W	none	none	I,P	none	E,W	none
Model 1	1.5	98.0	0.2	0.4	0	0	-	-	-
Model 1-adapted	0.2	15.4	83.4	0.1	0.6	0.05	-	-	-
Model 2	0.2	12.2	67.3	0.1	0.4	0.1	3.0	16.7	0.02

A zero-order heterogeneous kinetics implies that the active sites are nearly saturated with the reactive molecule. Table VI-4 shows the surface species distribution calculated from the kinetic simulation at short contact time (at 200 °C with an initial partial pressure of 1.5 kPa).

Using Model 1, the total calculated percentage of species that form propene, I_1S and I_2I_1S , represents indeed 98 % of the total. But I_2I_1S , the only species that allows the formation of diisopropylether, is a very poorly abundant species (0.2 % of the surface species).

These results indicate that the adsorption of the second isopropanol molecule required for the formation of diisopropylether has been considered too weak on the basis of DFT results. The experimental zero-order dependence also implies that the surface is likely to be covered by isopropanol. The stronger adsorption of the secondary alcohol may be due to the high isopropanol coverage on the surface under reaction conditions provides additional interactions through hydrogen bonding, leading to enhanced adsorption energies for weakly adsorbed isopropanol that were not considered in DFT calculations.

In order to evaluate the effect of such cooperative effects, we chose to model by DFT the diisopropylether formation with one strongly co-adsorbed isopropanol or water molecule in the vicinity of the macro-site (of type Al_{vb} , see Figure II-4-(a)), which does not react but interacts through hydrogen bonding with the isopropanol molecule adsorbed on O_{3a} (site 2). Table VI-5 shows that the additional molecule (isopropanol or water) acts as an anchoring point for the reactive isopropanol molecule adsorbed on O_{3a} : its adsorption enthalpy is increased, at the cost of a somewhat higher activation barrier (133 and 127 *versus* 112 kJ.mol^{-1}). Entropies also vary, but are more difficult to rationalize. It seems that a more negative adsorption enthalpy is paired with more a negative adsorption entropy in compensation. Nevertheless, we recall that increasing the number of adsorbed molecules also increases the number of possible configurations (in particular regarding the alkyl fragments), and thus a greater uncertainty over the DFT calculated values.

Table VI-5 : Adsorption and activation parameters for the formation of diisopropylether with or without including cooperative effects (isopropanol or water molecules) on the surface. Enthalpies are given in kJ.mol^{-1} , entropies in $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Grey: Al, Red: O, Yellow: H, Blue : C.

		No co-adsorbed molecule	Isopropanol co-adsorbed molecule	Water co-adsorbed molecule
Adsorption of	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$	-60	-83	-92
isopropanol on $\text{O}_{3a'}$	$\Delta_{\text{ads}}S^\circ$	-146	-188	-168
Reactivity to	Δ_rH^\ddagger	112	133	127
diisopropylether	Δ_rS^\ddagger	-36	-45	-19

Activated complex (top view)			
Activated complex (side view)			

We thus chose to alter the adsorption and activation enthalpies following the trend indicated by these results in order to better fit the experimental data. In this adapted model, the adsorption of the second alcohol molecule on site 2 ($\text{O}_{3a'}$) is considered as stronger, while the activation enthalpy is higher than it was initially calculated. We adapted the constants of Model 1 as shown in Table VI-6 - keeping the reaction network from Scheme VI-1 and every other constant as given in Table VI-2. Note that we do not try to determine energies accurately, but through these changes to evidence the tendency using plausible data. We chose to only modify the adsorption and activation enthalpies regarding the diisopropylether formation (R2, A6 and the similar reaction A9); in that manner we only modify one constant for each step. In addition, as a minor change, in order to compensate for the 1.7 factor on the absolute reaction rate of production of propene, activation entropy relative to the formation of

propene was also slightly modified (+ 4 J.K⁻¹.mol⁻¹, within the uncertainty margin; R1 and similar reaction R4). In this case, we did not modify the activation enthalpy for the formation of propene as the simulation matches the experimental value.

Table VI-6 : Adjustments to **Model 1** from the DFT calculated values. Enthalpies are given in kJ.mol⁻¹, entropies in J.K⁻¹.mol⁻¹. Modifications are highlighted.

Reaction	Equation	Model 1		Model 1 – adapted	
		$\Delta_r H^\ddagger / \Delta_{\text{ads}} H^\circ$	$\Delta_r S^\ddagger / \Delta_{\text{ads}} S^\circ$	$\Delta_r H^\ddagger / \Delta_{\text{ads}} H^\circ$	$\Delta_r S^\ddagger / \Delta_{\text{ads}} S^\circ$
A6	$I + I_{1_S} = I_2 I_{1_S}$	-60	-146	-92	-146
A9	$I + W_{1_S} = I_2 W_{1_S}$				
R2	$I_2 I_{1_S} = E_2 W_{1_S}$	112	-36	119	-36
R1	$I_{1_S} = W_1 P_{3_S}$	125	-8	125	-4
R4	$I_2 I_{1_S} = I_2 W_1 P_{3_S}$				

With these parameters, the simulated behavior at short contact time can be reproduced, as shown on Figure VI-3 (solid line). The diisopropylether formation, in particular, is nearly zero-order with respect to the initial isopropanol partial pressure, while the activation enthalpy is found to be close to the value determined experimentally. In this case, the proportion of the surface species containing one adsorbed isopropanol on Al_{Va} (I₁_S) is 15 % while the proportion of the species containing two co-adsorbed isopropanol molecules (I₂I₁_S) is 83 %, and diisopropylether can be efficiently produced (see Table VI-4).

To this point, the formation of the main product of the reaction (propene) is well described by the DFT calculated values, and thus the active site and mechanisms determined in the previous chapter fit this analysis. The main modification proposed here is related to the adsorption enthalpy of one isopropanol molecule on the O_{3a}' site of the macro-site that had to be altered more than the intrinsic uncertainty range. The formation of ether from the intermediate located on Al_{Va} is not questioned but we propose that an enhanced adsorption of the second alcohol molecule is possible through the intervention of cooperative effects between molecules, at the cost of a somewhat higher activation enthalpy, as suggested by our calculations. Such cooperative effects are likely to develop because the isopropanol coverage is high in the operating conditions.

VI-3-3- Long contact time

The adapted **Model 1** described above is able to explain the short contact time behavior of the conversion of isopropanol on γ -alumina, and the selectivity to diisopropylether. The long contact time behavior (up to 100 % of isopropanol conversion), however, which has not been examined in this manuscript yet, is expected to depend on secondary reactions, for instance the formerly mentioned conversion of diisopropylether into isopropanol and propene.

a- Performance of adapted Model 1

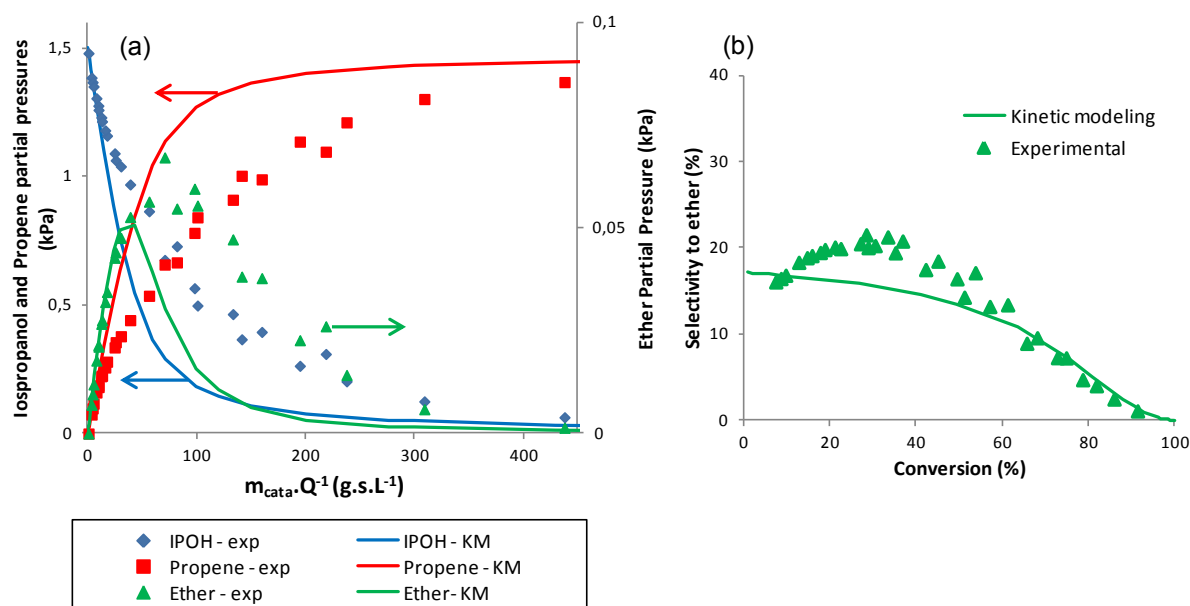


Figure VI-4 : (a) Evolution of partial pressures with contact time, experimental vs. simulated with **adapted Model 1** (reaction temperature 200 °C, initial $P_{\text{IPOH}} = 1.5$ kPa, $m_{\text{cata}} = 30$ mg, ether partial pressure is displayed on the right axis for the sake of clarity). (b) Selectivity to ether as a function of isopropanol conversion.

Experimental (marks) and kinetic modeling results from adapted Model 1 (solid lines) are displayed on Figure VI-4-(a) and (b).

Figure VI-4-(a) shows the evolution of the different species as a function of the catalyst mass-to-flow rate ratio (equivalent to the contact time), as obtained from experimental data (marks). The reaction does not follow a zero-order behavior any more, contrary to what was found at low conversion, suggesting that inhibition effects have to be considered. The initial behavior is well reproduced by modeling results, however, the modeled isopropanol partial pressure drops too quickly while the propene pressure increases more rapidly than observed.

As for diisopropylether, its partial pressure follows the experimental measurements at the beginning, but drops too quickly above a mass-to-flow ratio of 75 g.s.L⁻¹.

The experimental selectivity vs. conversion plot (Figure 4-(b)) exhibits a specific pattern: conversion increases from its initial value (roughly 15 % at low conversion) up to a maximum at 20 % at 30 % of isopropanol conversion, and then decreases to 0 % at 100 % of conversion. Note that this particular pattern is unchanged for δ -alumina and sodium poisoned γ -alumina (see section V-3-1-).³⁸ However, the simulated evolution of the selectivity to diisopropylether as a function of isopropanol conversion does not show this trend, as selectivity continuously drops from its maximum value at 0 % conversion.

This comparison between our experimental data and simulation results leads us to the following conclusions:

- Adapted Model 1 is not irrelevant, but at higher conversion the formation of propene is clearly inhibited, and this phenomenon is not correctly modeled. In the previous chapter, we mentioned that water and diisopropylether formed by the reaction may be adsorbed on Al_{Va} (*cf.* Table VI-1). But we also showed that the adsorption of isopropanol is favored over the adsorption of water on Al_{Va} , so the inhibition effects may play a role only when isopropanol gets strongly depleted in the gas phase. The diisopropylether concentration in the gas-phase is always too low for that product to be an efficient inhibitor.
- The selectivity to ether increases up to 30 % conversion, and then decreases. Taking into account the conversion of diisopropylether into isopropanol and propene only allows simulating a continuous drop in diisopropylether conversion. Thus, the rate of production of diisopropylether has to be somehow favored with respect to the formation of propene, at least up to 30% conversion.

As direct inhibition of Al_{Va} is unlikely, we thus chose to inhibit the formation of propene by the formation of a water-isopropanol dimer, as suggested by DeWilde et al.²

b- Water-isopropanol dimer inhibition

We evaluated the formation constant of a water-isopropanol dimer from DFT calculations. We found the adsorption enthalpies and entropies of a water molecule on the Al_V row (site 3) in the vicinity of an isopropanol molecule adsorbed on Al_{Va} to be of -94 kJ.mol^{-1} and $-170 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, respectively. The structure of such a dimer is given on Figure VI-5.

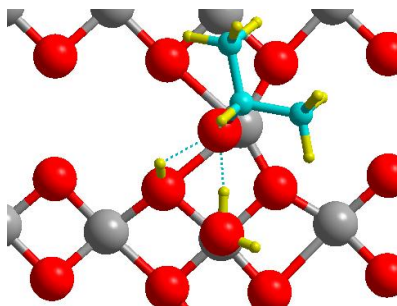


Figure VI-5 : Surface water-isopropanol dimer optimized by DFT.

To this point, several assumptions can explain the inhibition phenomenon:

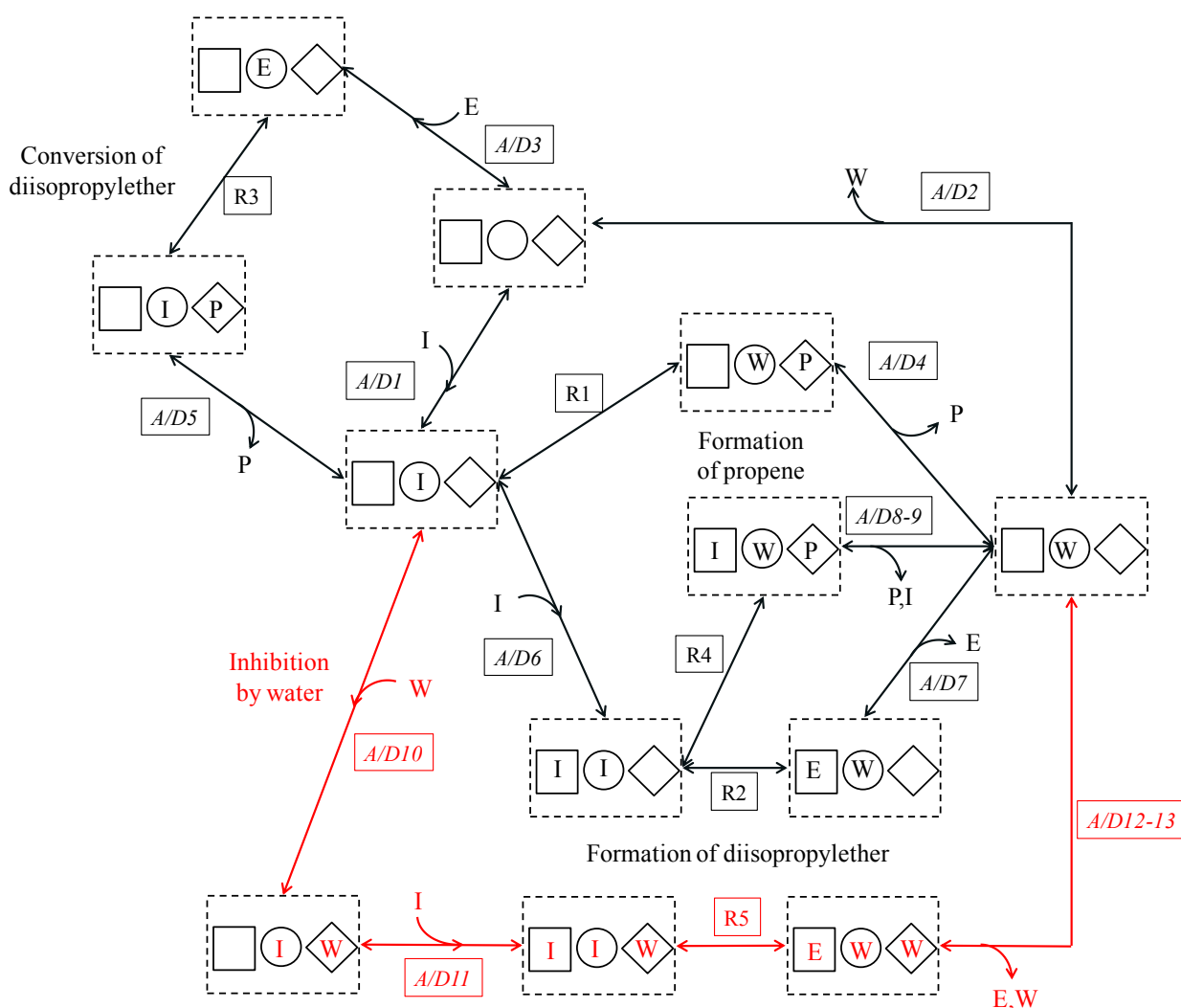
- i. the formation of the water-isopropanol dimer completely inhibits the formation of the formation of propene and diisopropylether
- ii. the formation of the dimer completely inhibits the formation of propene but still allows the formation of diisopropylether
- iii. the formation of the dimer inhibits the two reactions to different extents.

The first two assumptions are actually limit cases of the third one. In order to catch the trends, and for the sake of simplicity, we chose to only consider the first two hypotheses in this chapter.

Attempt to model the inhibition of both pathways (Assumption i) is given in Appendix (A12-1-). It was rejected as it fails to model the selectivity evolution.

Assumption ii was modeled using the reaction network described on Scheme VI-2 (**Model 2**). We added to **Model 1** described on Scheme VI-1 the water-isopropanol dimer formation, as well as a pathway allowing the formation of diisopropylether from this dimer on site 2 from the additional isopropanol molecule adsorbed on O_{3a} .

From a microscopic point of view, the inhibition of the formation of propene by the adsorption of a water molecule can be understood as water occupies site 3, which is supposed to accommodate propene when it is formed. Additionally, the presence of a water molecule at this place generates steric hindrance in the neighborhood of the surface oxygen atom O_{3b} which is required for the abstraction of the β -hydrogen atom from isopropanol. The intensity of this additional steric effect was not evaluated by DFT. We make the assumption that given the distance between site 2 and site 3, the adsorption of a water molecule on site 3 should not disturb the diisopropylether formation on the other side of the macro-site, although some inductive effects may affect the activation parameters and thus the rate constant for the formation of diisopropylether.



Scheme VI-2 : Schematic representation of the mechanism including the effect of the inhibition of the reaction by water affecting only the formation of propene (**Model 2**). Additions to Model 1 are shown in red. I : Isopropanol ; W : Water ; P : Propene ; E : diisopropylether. All elementary steps are defined as bidirectional.

The activation and adsorption parameters considered in this kinetic model are given in Table VI-7. In order to better fit the data, in addition to the already mentioned changes, we modified some values to a minor extent. The adsorption and activation enthalpies related to the diisopropylether consumption were respectively changed from -128 and 118 kJ.mol⁻¹ to -131 and 114 kJ.mol⁻¹(reactions A3 and R3), and the adsorption entropy of water on site 3 for the dimer formation was set to -155 J.K⁻¹.mol⁻¹ instead of -170 (reaction A10 and similar reaction A13). We also increased the mean active sites density by 3 % (i.e. from 7.12·10⁻¹¹ to 7.30·10⁻¹¹ mol.cm⁻², within the uncertainty margin).

Table VI-7 : Parameters considered for the simulations using **Model 2.** ^a : data not explicitly calculated, instead we considered these data to be equal to the calculated parameters for similar chemical reactions, independently of any co-adsorbed species. Enthalpies are given in kJ.mol⁻¹, entropies in J.K⁻¹.mol⁻¹.

Reaction N°	Equation	KM Values	
		$\Delta_r H^\ddagger$	$\Delta_r S^\ddagger$
R1	$I_1_S = W_1 P_3_S$	125	-4
R2	$I_2 I_1_S = E_2 W_1_S$	119	-36
R3	$E_1_S = I_1 P_3_S$	114	-16
R4	$I_2 I_1_S = I_2 W_1 P_3_S$	125 ^a	-4 ^a
R5	$I_2 I_1 W_3_S = E_2 W_1 W_3_S$	119 ^a	-36 ^a
Adsorption / Desorption N°	Equation (Adsorption)	$\Delta_{ads} H^\circ$	$\Delta_{ads} S^\circ$
A/D 1	$I + S = I_1_S$	-121	-186
A/D 2	$W + S = W_1_S$	-100	-160
A/D 3	$E + S = E_1_S$	-131	-206
A/D 4	$P + W_1_S = W_1 P_3_S$	-40	-160
A/D 5	$P + I_1_S = I_1 P_3_S$	-40 ^a	-160 ^a
A/D 6	$I + I_1_S = I_2 I_1_S$	-92 ^a	-145 ^a
A/D 7	$E + W_1_S = E_2 W_1_S$	-50	-210
A/D 8	$P + I_2 W_1_S = I_2 W_1 P_3_S$	-40 ^a	-160 ^a
A/D 9	$I + W_1_S = I_2 W_1_S$	-92 ^a	-145 ^a
A/D 10	$W + I_1_S = I_1 W_3_S$	-94	-155
A/D 11	$I + I_1 W_3 = I_2 I_1 W_3$	-92 ^a	-145 ^a
A/D 12	$E + W_1 W_3_S = E_2 W_1 W_3$	-50 ^a	-210 ^a
A/D 13	$W + W_1_S = W_1 W_3_S$	-94 ^a	-155 ^a

With this model and these parameters, we are able to successfully reproduce the behavior of the system on the whole conversion range (Figure VI-6). The obtained evolution of the partial pressures with respect to contact time accounts correctly for the inhibition of the formation of propene (Figure VI-6-(a)), and the diisopropylether partial pressure increases and drops according to the experimental trends. The isopropanol pressure drop is also slowed

down by the water-isopropanol dimer formation once the conversion is high enough (roughly 20 %). The diisopropylether partial pressure decreases after a given contact time (100 g.s.L⁻¹) due to its conversion into propene and isopropanol. The position of the maximum is determined by a complex interplay between the formation reactions and the secondary reactions (diisopropylether conversion and inhibition by water). Finally, we note that the calculated active site density lies in the right order of magnitude, as it allows reproducing the experimental results with only slight modifications.

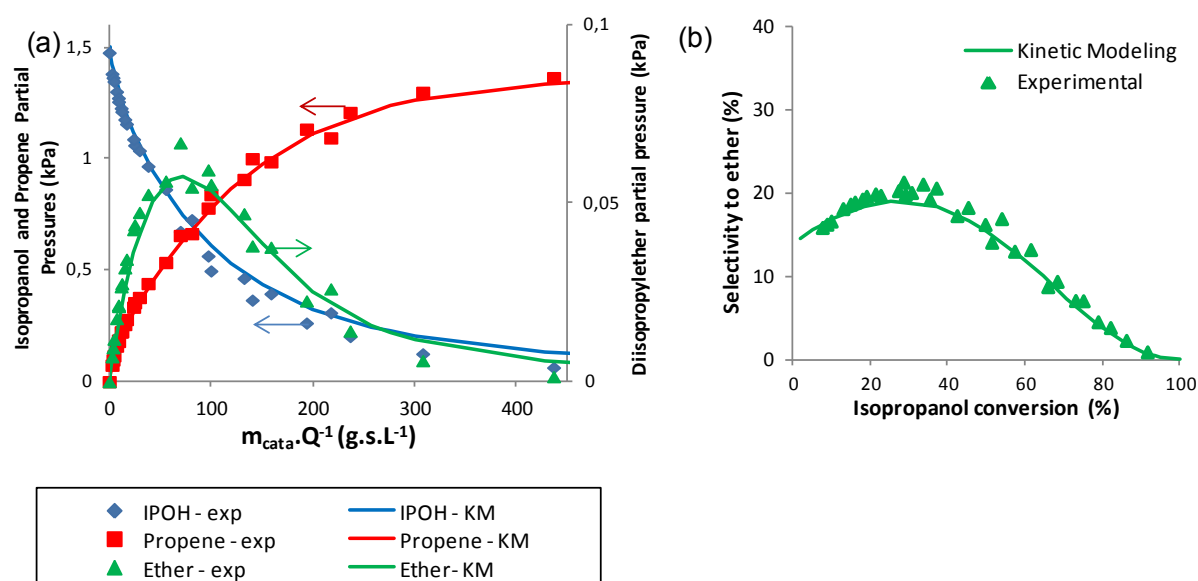


Figure VI-6 : (a) Evolution of partial pressures with contact time, experimental vs. simulated with **Model 2** (reaction temperature 200 °C, initial $P_{\text{IPOH}} = 1.5$ kPa, $m_{\text{cata}} = 30$ mg, ether partial pressure is displayed on the right axis for the sake of clarity); (b) Selectivity to ether vs. isopropanol conversion plot, experimental and simulated with **Model 2**.

c- Analysis of the mechanism

Except for the modification of the adsorption enthalpy for the second alcohol molecule already discussed in section VI-3-2-, all other modifications to the initial DFT values lie within the uncertainty margin, in particular regarding the formation of propene. We thus consider that the identification of the active site and the formation of products through a common intermediate are not challenged. However, the reactivity at the level of the macro-site can be fully understood only through the microkinetic analysis and supposes additional phenomena linked to the coverage of the surface by adsorbed species. We examine here in detail the evolution of the system as a function of the isopropanol conversion, in terms of mechanism and surface species distribution.

We chose four different contact times that correspond to isopropanol conversion levels of 10, 30, 50 and 70 %. For each one, we calculated the sensitivity factor S_{ij} of the three species (isopropanol, propene and diisopropylether) with respect to the rate constants for each elementary step (Figure VI-7) as given in section VI-2-2-c-). The higher the sensitivity factor, the more determining in the mechanism is step j in the formation of species i . Concerning the adsorption/desorption steps, we only considered the desorption step, as the adsorption rate constants are defined with the Hertz-Knudsen equation and do not derive from DFT calculations. For these selected conversions, we report the distribution of surface species in Table VI-8.

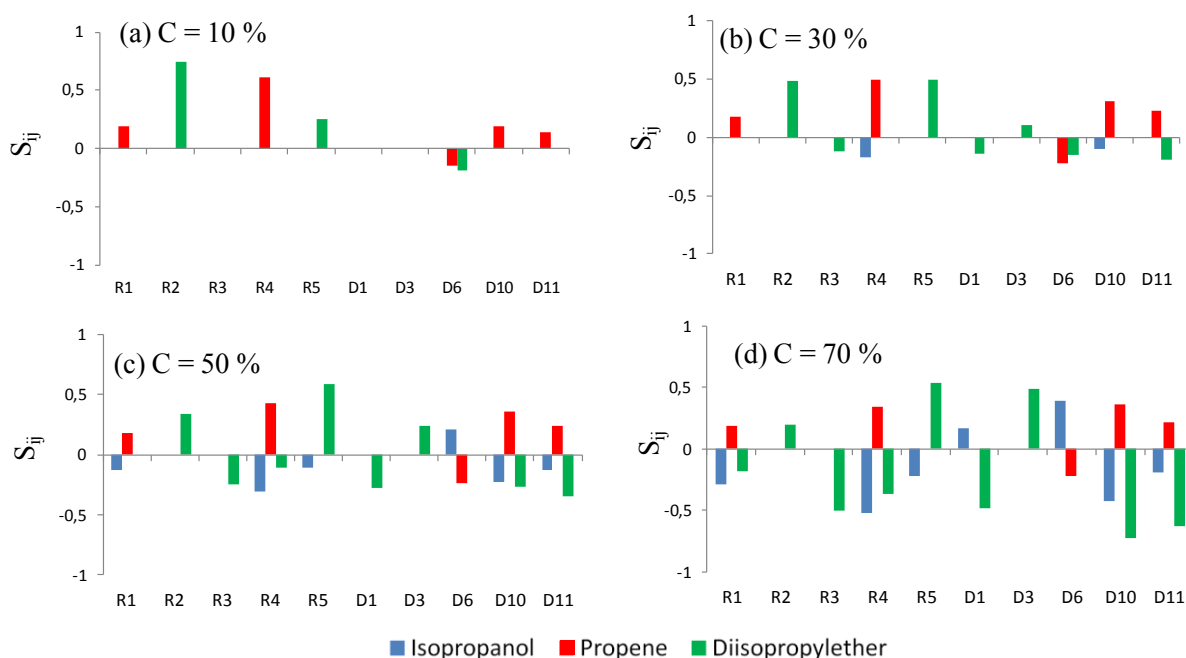


Figure VI-7 : Sensitivity analysis performed for the elementary steps of **Model 2** for several isopropanol conversions (a) 10 % (b) 30 % (c) 50 % (d) 70 %. For the sake of clarity, we only considered the sensitivity factors higher than 0.1, the remaining ones being set to zero, and the steps for which the sensitivity factors is always lower than 0.1 are not displayed.

Table VI-8 : Surface species distribution (given in %) at 10, 30, 50 and 70 % of isopropanol conversion. The species representing a negligible fraction of the surface species (< 0.1 %) have been omitted. Major species (fraction > 10 %) are given in bold. For the reaction (**R1-R5**), the sensitivity coefficient is for the forward direction; the sensitivities for the backward reactions are very low and thus not shown.

		S	I ₁ _S	I ₂ I ₁ _S	I ₁ W ₃ _S	I ₂ I ₁ W ₃ _S	W ₁ _S	W ₁ W ₃ _S	I ₂ W ₁ _S	E ₁ _S
Species formed		none	P,W	P,E,W	none	E,W	none	none	none	I,P
Conversion (%)	10	0.2	11.1	58.4	4.7	24.6	0.1	0.0	0.7	0.2
	30	0.2	8.7	35.7	10.3	42.4	0.4	0.4	1.5	0.5
	50	0.2	7.9	24.3	15.4	47.0	0.7	1.4	2.2	0.9
	70	0.3	7.9	16.3	21.5	44.3	1.5	4.1	3.1	1.1

First, we note that in any case, sensitivity factors are lower than 0.7, which indicates that there is no critical step that greatly affects the calculated partial pressures. For the reaction (**R1-R5**), the forward direction strongly predominates over the backward reactions, and thus the sensitivity factors with respect to the backward reactions are always very low ($< 6 \cdot 10^{-3}$, not shown). Likewise, the adsorption parameters of the products - propene and diisopropylether (adsorbed on site 2 of the macro-site when formed) – show little sensitivity. W₁P₃_S and E₂W₁_S species are present at extremely low concentrations ($< 10^{-5}$ %) for two reasons:

- The re-adsorption of the products on sites 2 and 3 is very weak;
- Water adsorbed on site 1 of the macro-site (Al_{Va}) is a very minor species at any conversion (W₁_S fraction is lower than 2%), which confirms our previous assumptions.

The fraction of non-occupied sites S is always very low (0.3 % maximum), which is in line with the zero-order observation.

At low isopropanol conversion (C = 10 %, Figure VI-7-(a)), propene and diisopropylether partial pressures are mostly sensitive to the **R4** and **R2** steps, respectively. Both products are mainly formed through a common species which is not I₁_S but I₂I₁_S. Indeed, this species is the most abundant on the surface, as it represents 58 % of the active site distribution. To a lower extent, propene is sensitive to step **R1** (direct formation from a single adsorbed isopropanol I₁_S, which represents 11 % of the active site distribution) and diisopropylether to step **R5**. This latter reaction corresponds to the formation of ether from an isopropanol

molecule on O_{3a} , and a water-isopropanol dimer, through the water-inhibited route (25 % of the active site distribution). Even at 10 % of isopropanol conversion, the influence of this route involving adsorbed water is somewhat significant. The partial pressures are less sensitive to the desorption parameters ($S \leq 0.2$).

As conversion increases to 30, 50 and 70 % (Figure VI-7-(b), (c) and (d)), the partial pressures of all species get more and more sensitive to the **D10** and **D11** desorption steps, which are associated to the water inhibition route. Meanwhile, sensitivities to **R2** decrease to the benefit of **R5**. These features indicate that the formation of diisopropylether mainly occurs through the “water-inhibited” route when conversion increases. Additionally, diisopropylether partial pressure sensitivity to steps **R3** and **D3** parameters increases. Those steps are associated to the diisopropylether decomposition route, the importance of which increases with the conversion.

In every case, water mainly adsorbs as an inhibitor on site 3 (secondary aluminum atom Al_{vb}) rather than on Al_{va} (site 1). Indeed, the total percentage of species containing water adsorbed on site 1 (W_1_S , $W_1W_3_S$ and $I_2W_1_S$) attains a maximum of 8.7 % for 70 % conversion, while the total percentage of species where water adsorbs on location 3 ($I_1W_3_S$ and $I_2I_1W_3_S$, *i.e.* the water-isopropanol dimer and the same dimer with one co-adsorbed isopropanol molecule) amounts to 66 % at the same conversion. Location 1 (Al_{va}) is mainly occupied by isopropanol (from 90 to 99 %), as predicted by the relative strengths of adsorption of water and isopropanol at this place.

Although its adsorption on Al_{va} is the strongest among all the molecules, diisopropylether is adsorbed on the active site at a very low fraction (< 1.1 %). This is due to the low partial pressure in the gas-phase that does not exceed 0.06 kPa. However, this fraction is sufficient to allow significant diisopropylether conversion.

VI-3-4- Validity of the previous model under other operating conditions

In order to test the stability of this model under different operating conditions, we examined two other cases:

- The long contact time behavior of isopropanol conversion at different reaction temperatures;
- The conversion of diisopropylether in place of isopropanol at 200 °C.

a- Effect of temperature for isopropanol conversion on the whole contact time range

On Figure VI-8, we assess the ability of Model 2 to describe long contact time behavior at different reaction temperatures : 180 and 220 °C. Note that we kept the values of entropies and enthalpies used for the simulations at 200 °C (Ellingham approximation). We verified that they indeed show very little dependence with temperature in such a narrow temperature range. General trends are well reproduced. But while propene formation may be quantitatively reproduced for the two reaction temperatures, diisopropylether partial pressures undergo some deviation from the experimental data. At lower reaction temperature (Figure VI-8-(a)), its production is overestimated above a given mass-to-flow rate ratio (roughly 100 g.s.L⁻¹), and accordingly the isopropanol conversion is overestimated. This feature might be explained by the fact that the water-isopropanol dimer might also inhibit the formation of ether to some extent at lower temperatures, as proposed in the recent work by Kang et al.²⁸

At a higher reaction temperature (Figure VI-8-(b)), the production of diisopropylether is slightly underestimated, but the discrepancy with the experimental data is qualitatively smaller than at lower temperature. Nevertheless, isopropanol consumption remains well described under these conditions.

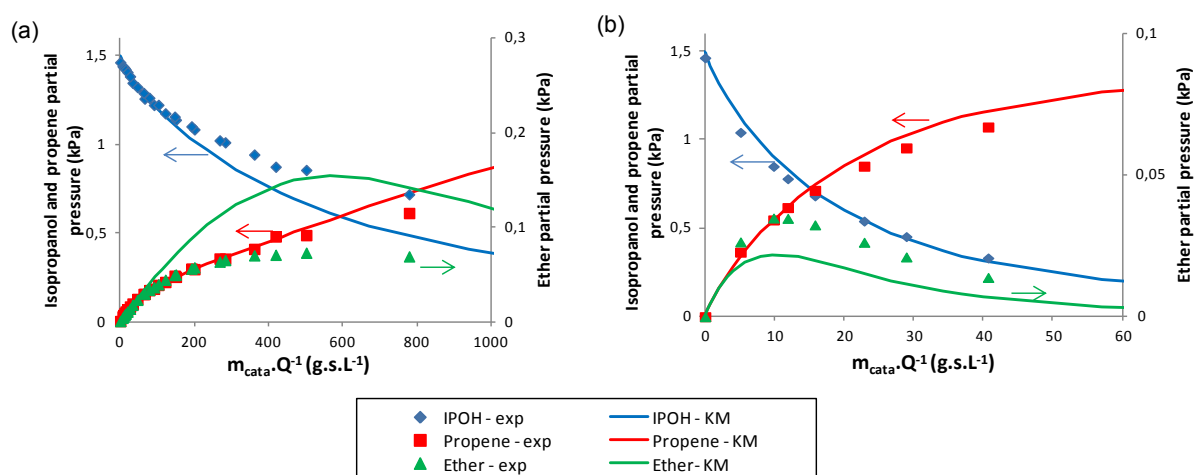


Figure VI-8 : Evolution of partial pressures with contact time for the conversion of isopropanol reaction, experimental vs. simulated with adapted Model 2 (initial $P_{\text{IPOH}} = 1.5$ kPa) (a) Reaction temperature = 180 °C, $m_{\text{cata}} = 50$ mg; (b) Reaction temperature = 220 °C, $m_{\text{cata}} = 4$ mg;

b- Diisopropylether conversion

The secondary reaction of conversion of diisopropylether into isopropanol and propene is one of the three main routes in the mechanism. In order to assess the consistency of the modeled parameters for this route, we examined the conversion of diisopropylether as a reactant at 200 °C, both experimentally and by means of kinetic modeling using **Model 2**. Note that in the absence of secondary reactions, we should expect the formation of equal amounts of propene and isopropanol. However, this is not the case, because at 200 °C isopropanol is converted into water and propene or ether on γ -alumina.

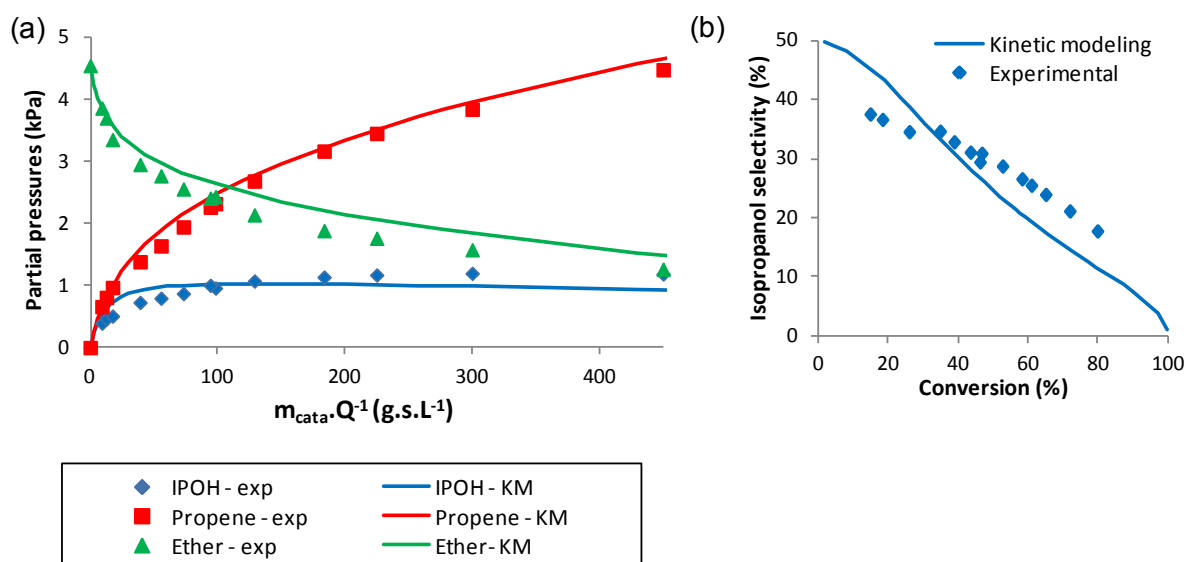


Figure VI-9: (a) Evolution of partial pressures with contact time for the conversion of diisopropylether reaction, experimental vs. simulated with adapted **Model 2** (reaction temperature 200 °C, initial $P_{\text{DIPE}} = 4.5$ kPa, $m_{\text{cata}} = 30$ mg); (b) Selectivity to isopropanol vs. diisopropylether conversion plot, experimental and simulated with **Model 2**.

Experimental and kinetic modeling data are compared on Figure VI-9. The model succeeds in reproducing the experimental trends for all species. The diisopropylether partial pressure steadily decreases while the propene partial pressure increases. Meanwhile, the isopropanol partial pressure increases until it does not evolve any more with contact time, leading to a situation where the isopropanol production and consumption rates are balanced (Figure VI-9-(a)). We also examined the selectivity to isopropanol as a function of diisopropylether conversion (Figure VI-9-(b)). The calculated selectivity decreases from a value of 50 % at very low conversion to eventually reach 0 % at 100 % of conversion, as the

isopropanol is in turn converted into propene and diisopropylether by the other routes of the mechanism. Here again, the experimental data show the same trend, although it was not possible to obtain experimentally very low conversion of diisopropylether due to catalyst mass and flow rate limitations.

VI-3-5- Analytical expression of the model

The described model above may be reduced to a set of simplified analytical expressions. In this case, the surface site is not explicitly considered; instead we give reaction rates expressions containing partial pressures, surface site density, surface reaction rate constants and adsorption parameters.

According to the mechanism analysis (section VI-3-3-c-), the backward reactions have a negligible influence on the global process. Thus, the three main reactions (1), (2) and (3) below may be considered only in the forward direction. Moreover, some surface species have a very low concentration (< 0.1 %) on the whole conversion range - every surface species involving adsorbed propene for instance. We also showed that:

- propene is formed from isopropanol from surface species I_1_S and $I_2I_1_S$;
- diisopropylether is formed from surface species $I_2I_1_S$ and $I_2I_1W_3_S$;
- diisopropylether is converted into isopropanol and propene from E_1_S .

From these considerations, we derive the Langmuir-Hinshelwood-like rate expressions:

$$(1) \quad I \rightarrow P + W \quad r_1 = \frac{L_0}{\Gamma} k_1 \left[K_1 \left(\frac{P_I}{P^0} \right) + K_2 \left(\frac{P_I}{P^0} \right)^2 \right] \quad \text{Equation VI-13}$$

$$(2) \quad 2 I \rightarrow E + W \quad r_2 = \frac{L_0}{\Gamma} k_2 \left[K_2 \left(\frac{P_I}{P^0} \right)^2 + K_4 \left(\frac{P_I}{P^0} \right)^2 \left(\frac{P_W}{P^0} \right) \right] \quad \text{Equation VI-14}$$

$$(3) \quad E \rightarrow P + I \quad r_3 = \frac{L_0}{\Gamma} k_3 \left[K_5 \left(\frac{P_E}{P^0} \right) \right] \quad \text{Equation VI-15}$$

where P_i is the partial pressure of the molecule i in the gas phase in Pa (I = isopropanol, W = water, E = diisopropylether; P^0 is the reference pressure (10^5 Pa); k_i are rate constants expressed in s^{-1} ; K_i are dimensionless adsorption constants corresponding to the formation of the species given in Table VI-9 from the empty site S and the gas-phase species, and derived

from the data given in Table VI-7 ; L_0 is the total active site surface density (in mol.cm^{-2}). Note that within the macro-site approach, a unique site density for the three reactions is considered. Reactions are defined unidirectional. Γ is the inhibiting term of the Langmuir-Hinshelwood-like expressions, and involves any species whose concentration is not negligible (listed in Table VI-8):

$$\Gamma = 1 + K_1 \left(\frac{P_I}{P_0} \right) + K_2 \left(\frac{P_I}{P_0} \right)^2 + K_3 \left(\frac{P_I}{P_0} \right) \left(\frac{P_W}{P_0} \right) + K_4 \left(\frac{P_I}{P_0} \right)^2 \left(\frac{P_W}{P_0} \right) + K_5 \left(\frac{P_E}{P_0} \right) K_6 \left(\frac{P_W}{P_0} \right) + K_7 \left(\frac{P_W}{P_0} \right)^2 + K_8 \left(\frac{P_W}{P_0} \right) \left(\frac{P_I}{P_0} \right) \quad \text{Equation VI-16}$$

Table VI-9 gives the different constants derived from the adapted **Model 2** for the reaction carried out at 200 °C.

Table VI-9 : Rate constants and equilibrium constants required for the reduced analytical description, calculated at 200 °C.

Constant	Value	Species formed
k_1	$9.553 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	W+P
k_2	$8.981 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	W+E
k_3	$3.646 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	I+P
K_1	$4.434 \cdot 10^3$	I_1_S
K_2	$1.709 \cdot 10^6$	$I_2I_1_S$
K_3	$1.325 \cdot 10^6$	$I_1W_3_S$
K_4	$5.107 \cdot 10^8$	$I_2I_1W_3_S$
K_5	$6.560 \cdot 10^3$	E_1_S
K_6	$4.851 \cdot 10^2$	W_1_S
K_7	$1.450 \cdot 10^5$	$W_1W_3_S$
K_8	$1.869 \cdot 10^5$	$I_2W_1_S$
L_0	$7.30 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$	-

Integrating these expressions allows calculating the partial pressures at any conversion. In order to assess the agreement between this model and the results given by the full surface simulations of Figure VI-6, we define the correlation coefficients:

$$\alpha_i = \frac{P_{i,analytic}}{P_{i,KM}} \quad \text{Equation VI-17}$$

where $P_{i,analytic}$ is the partial pressure calculated by the analytical model, and $P_{i,KM}$ the partial pressure calculated by the surface model. These coefficients can be calculated at any

isopropanol conversion. Figure VI-10 shows that the agreement is very good on the whole conversion range.

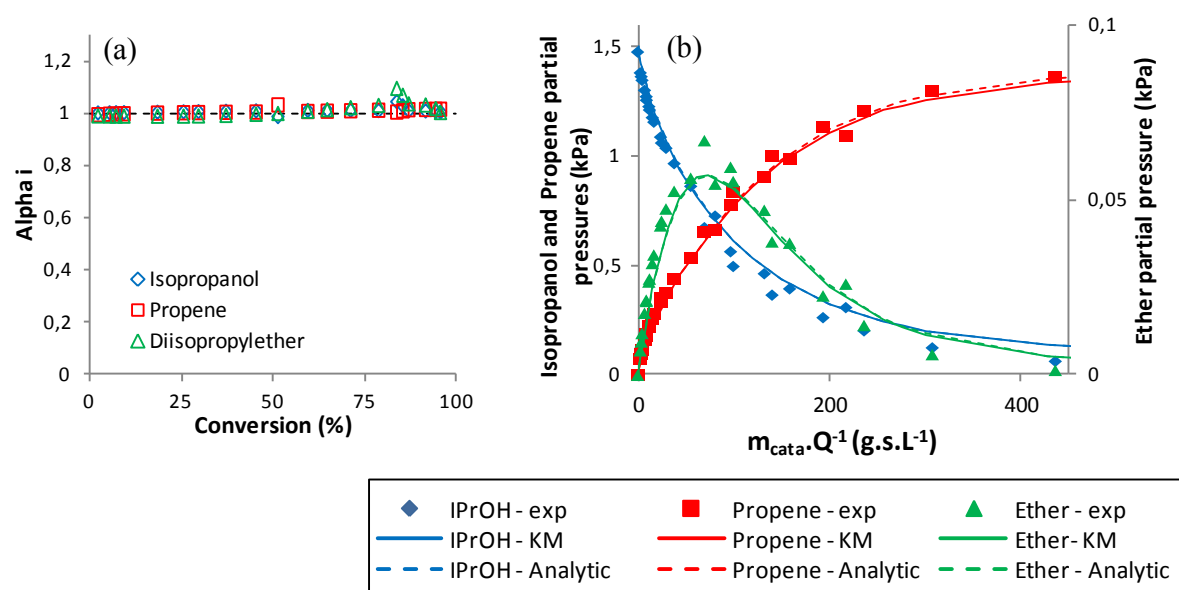


Figure VI-10 : (a) Correlation coefficient for the reduced model; (b) Evolution of partial pressures with contact time. The analytical model results are given in dotted lines, and compared with the full model simulations (solid lines).

VI-4- Discussion

VI-4-1- Analysis of the model

a- Macro-site description

In this chapter, we have set up a multi-scale approach of the isopropanol dehydration using kinetic modeling in order to bridge the gap between DFT calculations and experiments on the total conversion range. The effect of isopropanol and water partial pressures have now been considered.

We have started from a reaction scheme based on the conclusions of the previous chapter, that showed that both products (propene and diisopropylether) are formed through a common intermediate located on the (100) surface. We completed the description by assuming that the reaction takes place on a set of 3 sites: the main active site and two neighboring sites that have different roles in the formation of the products. This set is called “macro-site”, and is treated as a single entity from the kinetic point of view, although it contains several adsorption sites. The reaction scheme initially contains the three main routes identified in the former chapter: direct formation of propene, direct formation of diisopropylether and conversion of diisopropylether into propene and isopropanol.

The reaction rate constants of the elementary steps have been calculated by means of DFT calculations within the Eyring theory as shown in section VI-2-2-b-. These calculated rates have an intrinsic uncertainty related to the calculation method, and in most cases it was sufficient to have them varied to some extent within this margin to better fit the experimental data. However, we had to constrain the system in order to limit the number of variables of the problem: several steps in the scheme correspond to similar reactions, and we have chosen to set the same rate constant for these steps.

Nevertheless, some features of the experimental data could not be explained within these limits. We had to consider additional, chemically meaningful variations of the initial data: interactions between molecules adsorbed in the macro-site and additional isopropanol or water molecules in or near the macro-site that had not been considered up to this point. These cooperative effects are discussed below.

Using additional DFT calculations, we could evaluate the trends of the changes that had to be made to include such effects. The conclusion of chapter V is not challenged, however, and taking secondary reactions into account, such as diisopropylether conversion and water inhibition of the reaction, allowed us to satisfyingly explain the system evolution on the whole conversion range. We additionally note that these conclusions can be extended to the catalytic materials whose behavior is similar to that of γ -alumina: δ -alumina and Na-poisoned γ -alumina, with different active site densities.

b- Importance of cooperative effects

Two major adaptations had thus to be made to the initially proposed mechanism. They both illustrate the crucial role of cooperative effects between molecules adsorbed on the γ -alumina surface. The influence of cooperative effects and lateral interactions between adsorbates have formerly been hinted at in a number of cases in the litterature.^{2,28,43–49} Our model provides a rational basis for including these effects in the kinetic model, with a satisfactory agreement with respect to quantitative measurements.

The first adjustment deals with the stronger adsorption of one of the isopropanol molecules required for the formation of diisopropylether. DFT calculations performed on a surface containing only the reactive species yields too low adsorption parameters to adequately describe the zero-order dependence of the formation of diisopropylether with respect to isopropanol partial pressure. We should expect higher isopropanol coverage than what was considered in the DFT study. Lateral interactions – more specifically, stabilizing hydrogen bonding between isopropanol molecules – had not been fully considered by DFT in the initial calculations. We propose that additional water or isopropanol molecules adsorbed in the surroundings of the macro-site can interact with the second isopropanol molecule and enhance its adsorption on site 2, so that zero-order dependence is also found for the formation of diisopropylether. This allows reproducing the experimental kinetic behavior at short contact time for the formation of diisopropylether. Note that the formation of propene was already well described at short contact time without taking additional effects into account.

The description of isopropanol reactivity at longer contact time showed that mere competitive adsorption of water and isopropanol on main site 1 could not explain the observed inhibition of the formation of propene. We added to the model the intervention of additional adsorption modes for water within the macro-site by the formation of a water-isopropanol dimer. Water adsorbs on site 3 and blocks the site of the formation of propene,

thus inhibiting its formation. Moreover, we made the hypothesis that this dimer does not inhibit the formation of diisopropylether, which involves another location of the macro-site (site 2). This water-isopropanol dimer, already suggested by DeWilde et al.,² also illustrates a cooperative effect between adsorbed molecules. Moreover, it allows explaining the particular selectivity-conversion pattern that is observed for this reaction, specifically the increase of diisopropylether selectivity with isopropanol conversion at low conversion.

VI-4-2- Comparison with the literature

a- Micro-kinetic modeling

The model proposed here differs from the previous proposals found in the literature. DeWilde et al.^{2,28} proposed a model including the inhibition of alcohol dehydration by formation of water-alcohol dimers or trimers, but they considered that the two main dehydration routes (formation of alkene and formation of ether) require non-equivalent acidic sites. They however do not propose a molecular description of the phenomena, nor discuss the active facets on γ -alumina. *Ad hoc* parameters are simply adjusted by fitting the experimental data with kinetic equations.

Very recently, Christiansen et al.³⁷ developed a DFT-driven model for the formation of ethylene and diethylether from ethanol. They considered that both reactions occur on the dehydroxylated (111) facets of the γ -alumina. The authors built a multi-site model within the mean-field theory, with one aluminum acidic site and one basic oxygen site. At the molecular level, this approach assumes that an alcohol molecule dissociated on an acid/base pair leads to independent RO^- and H^+ adsorbed species that are able to diffuse on the surface. We calculated that the separation energy of the $\{\text{iPrO}^-, \text{H}^+\}$ pair (in the case of isopropanol) or $\{\text{HO}^-, \text{H}^+\}$ pair (in the case of water) on the γ -alumina surface (dehydrated (100) facets) is quite high (60 to 80 kJ.mol^{-1} , see Appendix section A11-1-). Therefore the process is quite unlikely to happen from a thermodynamic point of view. Moreover, in the case of isopropanol conversion, the reaction order measurement indicates that the surface sites are likely to be almost saturated. In this situation, should the dissociation of the $\{\text{RO}^-, \text{H}^+\}$ pair occur, the recombination probability should be very high. We instead chose to consider that such pairs remain adsorbed in close vicinity, and as a consequence, we only considered a general “adsorbed isopropanol” or “adsorbed water” molecule, that is, the dissociated form. We

showed that considering the dissociation step explicitly has no influence on the calculated pressures (See Appendix, A11-2-), and thus we omitted this step.

Moreover, these two studies aim at reproducing only short contact time behavior of the reactivity of ethanol on γ -alumina (conversion is kept lower than 10 %), while we explicitly address the selectivity issue of isopropanol conversion over the whole conversion range, at short and long contact times.

b- Analytical model

The analytical model we present here can also be compared to the very recently proposed model by Kang et al.²⁸ constructed from fitting experimental kinetic results. The conversion of diisopropylether as a secondary reaction, which we have also investigated at high conversion conditions, is not included in their model. The authors obtained rate expressions similar to ours, with two and three-fold order inhibiting terms in the denominator Γ of the rate expressions (Equation VI-16). They attributed these inhibiting terms to the formation of dimers and trimers surface species, which is formally close to what we have done. However, we built our model through a bottom-up approach from molecular modeling, and are thus able to give a molecular interpretation to the factors that have been introduced by the authors on phenomenological basis.

For the formation of propene, the rates expressions are very similar, although we did not take inhibition into account through the formation of isopropanol-isopropanol dimers (which are in line with the zero-order dependence with respect to the isopropanol initial partial pressure observed). The main difference is that they determined that the formation of water-isopropanol dimer should also inhibit the formation of diisopropylether, in line with their own observations. We instead chose to consider a limit case in which the formation of the dimer only inhibits the formation of propene and not that of diisopropylether. Because of this hypothesis, our model might be unsuited to experimental conditions involving an excess of water pressure in the gas-phase (note that in this case, inhibition of Al_{Va} by water might be reconsidered). This is also a possible reason for the divergences observed at lower reaction temperature (see Figure VI-8-(a)).

VI-5- Conclusion

Starting from the conclusions of the previous chapter, we have built a reaction scheme in order to explain the conversion of isopropanol on γ -alumina around 200 °C. This micro-kinetic model is based on a unique macro-site located on the (100) surface and on the formation of propene and diisopropylether through a common intermediate. The rate constants of the elementary steps are the results of DFT calculations. This reaction scheme allowed predicting the formation of propene quite well.

However, cooperative effects between adsorbed molecules had to be taken into account to explain the observed data. The experimental conditions favor a high coverage of the surface. We proposed that the adsorption of the second isopropanol molecule is enhanced by cooperative effects through hydrogen bonds with isopropanol or water molecules adsorbed in the surrounding of the macro-site. Additionally, the adsorption of water molecules within the macro-site to form water-isopropanol dimer species that selectively hinder the formation of propene was suggested in order to explain the inhibition of the reaction when conversion increases.

Except from these major adaptations, only minor adjustments had to be made, within the uncertainty margins of the determined parameters, and the experimental results could be reproduced by the simulations over the whole conversion range. In particular, the alkene/ether selectivity can be understood as the result of a complex interplay between the direct reaction rates and secondary reactions (diisopropylether conversion and water inhibition). We also examined the ability of the model to describe different operating conditions. The formation of propene can be well described at 180 or 220 °C, while the formation of diisopropylether is not well described at 180 °C, which is possibly related to some of the approximations that had to be made. Additionally, the reaction of diisopropylether conversion can be successfully reproduced at 200 °C by our model.

Finally, we derived from that model a reduced set of analytical expressions that correctly correlates the simulations with the explicit active site description. The overall study demonstrates that DFT calculations can be a reliable basis for the construction of a predictive kinetic model, but that careful comparison with experimental kinetic data is a necessary step to enrich the model with side-reactions not considered at first sight, in such an extent that the selectivities can be accurately reproduced over a large conversion range.

VI-6- References

- (1) Knözinger, H.; Stolz, H. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1970**, 74, 1056–1063.
- (2) DeWilde, J. F.; Chiang, H.; Hickman, D. A.; Ho, C. R.; Bhan, A. *ACS Catal.* **2013**, 3, 798–807.
- (3) Knözinger, H.; Köhne, R. *J. Catal.* **1966**, 5, 264–270.
- (4) Knözinger, H.; Bühl, H. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1967**, 71, 73–77.
- (5) Knözinger, H.; Bühl, H. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1969**, 63, 199–201.
- (6) Knözinger, H.; Bühl, H.; Kochloefl, K. *J. Catal.* **1972**, 24, 57–68.
- (7) Knözinger, H.; Bühl, H.; Röss, E. *J. Catal.* **1968**, 12, 121–128.
- (8) Dautzenberg, D.; Knözinger, H. *J. Catal.* **1974**, 144, 142–144.
- (9) Kallo, D.; Knözinger, H. *Chemie - Ing. Tech.* **1967**, 39, 676–680.
- (10) Knözinger, H.; Kochloefl, K.; Meyer, W. *J. Catal.* **1973**, 28, 69–75.
- (11) Knözinger, H.; Scheglila, A. *J. Catal.* **1970**, 17, 252–263.
- (12) Knözinger, H.; Stolz, H. *Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.* **1967**, 223, 42–47.
- (13) Knözinger, H.; Scheglila, A. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1969**, 63, 197–198.
- (14) Berteau, P.; Ceckiewicz, S.; Delmon, B. *Appl. Catal.* **1987**, 31, 361–383.
- (15) Berteau, P.; Delmon, B.; Dallons, J. L.; Vangysel, A. *Appl. Catal.* **1991**, 70, 307.
- (16) Moravek, V.; Kraus, M. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1985**, 50, 1168.
- (17) Moravek, V.; Kraus, M. *J. Catal.* **1984**, 87, 452–460.
- (18) Moravek, V.; Kraus, M.; Malysheva, L. V. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1988**, 53, 459.
- (19) Shi, B.; Davis, B. H. *J. Catal.* **1995**, 157, 359–367.
- (20) Shi, B.; Dabbagh, H. A.; Davis, B. H. *Top. Catal.* **2002**, 18, 259–264.
- (21) Kwak, J. H.; Mei, D.; Peden, C. H. F.; Rousseau, R.; Szanyi, J. *Catal. Letters* **2011**, 141, 649–655.
- (22) Jain, J. R.; Pillai, C. N. *J. Catal.* **1967**, 9, 322–330.

- (23) Kwak, J. H.; Rousseau, R.; Mei, D.; Peden, C. H. F.; Szanyi, J. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1557–1561.
- (24) Roy, S.; Mpourmpakis, G.; Hong, D.; Vlachos, D. G.; Bhan, A.; Gorte, R. J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1846–1853.
- (25) Jenness, G. R.; Christiansen, M. A.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G.; Gorte, R. J. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12899–12907.
- (26) Christiansen, M.; Mpourmpakis, G.; Vlachos, D. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1965–1975.
- (27) Kostestkyy, P.; Yu, J.; Gorte, R. J.; Mpourmpakis, G. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3861–3869.
- (28) Kang, M.; DeWilde, J. F.; Bhan, A. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 602–612.
- (29) Sabbe, M. K.; Van Geem, K. M.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B. *AIChE J.* **2011**, *57*, 482–496.
- (30) Paraskevas, P. D.; Sabbe, M. K.; Reyniers, M.-F.; Papayannakos, N.; Marin, G. B. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1849–1866.
- (31) Paraskevas, P. D.; Sabbe, M. K.; Reyniers, M.-F.; Papayannakos, N. G.; Marin, G. B. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 9296–9309.
- (32) Jasper, A. W.; Pelzer, K. M.; Miller, J. A.; Kamarchik, E.; Harding, L. B.; Klippenstein, S. J. *Science (80-.)*. **2014**, *346*, 1212–1215.
- (33) Saliccioli, M.; Stamatakis, M.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 4319–4355.
- (34) Vlachos, D. G. *AIChE J.* **2012**, *58*, 1314–1325.
- (35) Maestri, M.; Reuter, K. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *74*, 296–299.
- (36) Pitt, I. G.; Gilbert, R. G.; Ryan, K. R. *Surf. Sci.* **1995**, *326*, 361–369.
- (37) Christiansen, M. A.; Mpourmpakis, G.; Vlachos, D. G. *J. Catal.* **2015**, *323*, 121–131.
- (38) Larmier, K.; Chizallet, C.; Maury, S.; Cadran, N.; Abboud, J.; Lamic-Humblot, A.-F.; Marceau, E.; Laumon-Pernot, H. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4423–4437.
- (39) CHEMKIN-PRO 15131, Reaction Design, San Diego, 2013.
- (40) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.
- (41) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2004**, *226*, 54–68.

- (42) Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokidis, X.; Toulhoat, H.; Le Loarer, J.-L.; Jolivet, J. P.; Froidefond, C. In *Handbook of Porous Materials*; Wiley-VCH, Ed.; Weinheim, 2002; p. 1591.
- (43) Hellman, A.; Honkala, K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*.
- (44) Kang, H. C.; Weinberg, W. H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 667–676.
- (45) Qi, L.; Li, J. *J. Catal.* **2012**, *295*, 59–69.
- (46) Satulovsky, J.; Albano, E. V. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9440–9446.
- (47) Schaefer, C.; Jansen, A. P. J. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 054102.
- (48) Temel, B.; Meskine, H.; Reuter, K.; Scheffler, M.; Metiu, H. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 204711.
- (49) Wischert, R.; Laurent, P.; Copéret, C.; Delbecq, F.; Sautet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14430–14449.

Conclusion Générale et Perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse contribuent à élucider la réactivité de l'isopropanol sur des catalyseurs aluminiques à différents niveaux de description, de l'échelle moléculaire à l'échelle du réacteur.

Quoique les réactions de transformation des alcools aient fait l'objet de nombreuses études par le passé, leur implication dans les procédés de valorisation de la biomasse lignocellulosique leur confère un intérêt renouvelé, et les matériaux aluminiques - dont l'alumine γ - sont de bons candidats pour catalyser ces réactions à l'échelle industrielle. L'étude de ces réactions a notamment bénéficié très récemment des apports de la modélisation moléculaire qui permettent d'en fournir une compréhension à l'échelle moléculaire. Néanmoins, l'analyse de la littérature réalisée dans le Chapitre I révèle que deux questions restent non résolues. Quels sont les sites actifs responsables de la réactivité observée ? Comment est contrôlée la sélectivité vers l'un ou l'autre des produits de conversion possible, entre réactions de déshydratation et de déshydrogénation d'une part, et entre les deux réactions compétitives de déshydratation d'autre part ?

L'isopropanol a été choisi comme alcool modèle pour cette étude : les réactions secondaires d'isomérisation de doubles liaisons ou d'aldolisation /cétolisation auxquelles on peut s'attendre pour d'autres alcools sont ainsi limitées, et l'isopropanol revêt un intérêt à la fois académique (test de conversion de l'isopropanol) et industriel (formation de propène ou d'acétone pour l'industrie pétrochimique).

Une démarche mixte associant expériences et modélisation multi-échelle a été mise en œuvre afin de déterminer les descripteurs pertinents à l'échelle moléculaire qui permettront d'expliquer la réactivité à l'échelle du réacteur. Cette approche a consisté en la combinaison d'expériences de spectroscopie infrarouge et de cinétique, qui ont visé respectivement à

identifier les espèces adsorbées et à déterminer les paramètres cinétiques, et de modélisation moléculaire, dont l'objet a été d'examiner les interactions de l'alcool avec la surface du catalyseur. Les résultats de modélisation moléculaire ont été mis à profit pour alimenter un modèle cinétique.

Une étude préliminaire a été menée afin d'évaluer les performances catalytiques de l'alumine γ , ainsi que de matériaux dérivés : autres variétés allotropiques de l'alumine (δ et θ) ou alumine γ modifiée par l'ajout d'hétéroatomes Na, Zn ou Si (Chapitre III). La plupart de ces matériaux présentent une sélectivité majoritairement orientée vers la formation des produits de déshydratation intra- et intermoléculaires (respectivement propène et diisopropyléther), le premier étant le produit majoritaire. Une sélectivité orientée vers la formation du produit de déshydrogénation (acétone) n'a pu être obtenue que dans des cas particuliers impliquant l'addition de zinc à l'alumine, mais qui dépendent fortement de la méthode de préparation du catalyseur. Si l'intervention de petites particules d'oxyde de zinc est suspectée, le type de phase active impliquée nécessite confirmation. La suite de l'étude a été consacrée aux réactions de déshydratation observées sur les aluminas γ pure et dopée au sodium, ainsi que δ .

L'étude de l'adsorption de l'isopropanol sur l'alumine γ a ensuite été réalisée. Des expériences de spectroscopie infrarouge ont été menées, et ont permis de mettre en évidence deux modes d'adsorption de l'isopropanol : une adsorption forte visible dès les plus faibles recouvrements et une adsorption plus faible observée lorsque le recouvrement augmente. Néanmoins, il s'est avéré difficile à ce stade de discriminer l'adsorption sur une des facettes de l'alumine plutôt que sur une autre ou d'attribuer une structure aux modes d'adsorption de l'alcool. En parallèle, l'adsorption de l'isopropanol a été étudiée par DFT sur les deux surfaces majoritaires de l'alumine, (100) et (110). L'état d'hydratation thermodynamiquement le plus stable des faces de l'alumine dans les conditions expérimentales pertinentes, puis les modes d'adsorption de l'isopropanol sur ces surfaces ont été recherchés. La surface (110) déshydratée permet une adsorption bien plus forte de l'alcool que la surface (100) déshydratée. Néanmoins, dans les conditions expérimentales, l'état d'hydratation des surfaces diffère notablement ((100) est déshydratée, (110) partiellement hydratée), si bien que les énergies d'adsorption de l'alcool se trouvent nivelées. L'étude expérimentale et théorique indique que l'isopropanol est susceptible de déplacer des molécules d'eau préadsorbées isolées, mais plus difficilement lorsqu'elles sont impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène.

La réactivité de l'isopropanol à proprement parler a alors été abordée. Une étude cinétique expérimentale a été menée sur l'alumine γ , et les enthalpies d'activation pour la formation du propène et de l'éther ont été mesurées. La réactivité est comparée à celle de l'alumine γ dopée au sodium ou de l'alumine δ . Si l'activité intrinsèque dépend fortement du catalyseur, en revanche la sélectivité propène/éther est identique pour une conversion donnée sur tous ces matériaux, ce qui semble indiquer qu'un unique type de site actif dont la proportion varie avec le matériau utilisé est requis pour l'ensemble des étapes élémentaires de la réaction. Les chemins réactionnels menant à la formation des deux produits de déshydratation ont été étudiés par DFT sur les faces (100) et (110). Pour les deux réactions, et en accord avec les enthalpies d'activation déterminées expérimentalement, les chemins les plus favorables sont obtenus sur la surface (100) déshydratée, avec l'intervention d'un intermédiaire commun adsorbé sur un atome d'aluminium acide de Lewis bien identifié. Les mécanismes les plus favorables sont de type E2 et S_N2 pour la formation du propène et de l'éther, respectivement. La présence d'un site basique à proximité de l'atome d'aluminium est nécessaire dans les deux cas, et l'absence de sites suffisamment basiques disponibles sur la surface (110) partiellement hydratée explique sa réactivité moindre devant celle de la face (100). Les molécules d'eau formées sur le site actif ne désactivent pas le catalyseur car l'alcool est capable de les déplacer. Ceci corrobore les résultats obtenus au Chapitre IV.

Nous avons ensuite eu recours à la modélisation cinétique (utilisation du logiciel Chemkin) pour établir un lien cohérent entre les calculs de modélisation moléculaire et les expériences à l'échelle macroscopique, en prenant en compte l'effet des pressions partielles des réactifs et des produits, à ce stade non considérées dans les calculs de modélisation. Les résultats du Chapitre V sont utilisés pour construire un modèle cinétique figurant l'intervention d'un macro-site situé sur la surface (100) comportant le site actif et deux sites d'adsorption voisins. Le schéma réactionnel inclut les trois routes principales révélées par l'expérience : formations directes du propène et du diisopropyléther, et conversion de l'éther en isopropanol et propène. Les valeurs des constantes de vitesse et d'adsorption associées aux étapes élémentaires et initialement intégrées au modèle ont été calculées par DFT. La comparaison des résultats de simulation avec les résultats expérimentaux montre que des adaptations sont nécessaires pour prendre en compte des interactions coopératives entre les molécules adsorbées en surface du catalyseur, pour lesquelles nous avons pu proposer une explication à l'échelle moléculaire. Deux effets ont pu être mis en évidence : l'adsorption de l'isopropanol peut être renforcée par la formation de liaisons hydrogène avec des molécules

adsorbées à la périphérie du macro-site, et l'adsorption d'eau à proximité de l'aluminium actif, formant des dimères eau-isopropanol, provoque une inhibition de la formation du propène et conduit au bon rapport propène/éther. Le modèle obtenu après ces dernières modifications, et un ajustement des valeurs de constantes dans les limites des incertitudes inhérentes à la DFT, permet de reproduire de manière satisfaisante la réactivité chimique du système sur la gamme de conversion 0 – 100% dans un certain nombre de conditions expérimentales. Sur cette base, le modèle cinétique a pu être réduit à un ensemble d'expressions analytiques de type Langmuir-Hinshelwood, adapté à une utilisation en cinétique appliquée.

L'ensemble de ces résultats apporte une description globale du mécanisme des transformations de l'isopropanol sur l'alumine γ . Les chemins réactionnels déterminés à l'échelle moléculaire rendent compte de la réactivité observée à l'échelle du laboratoire, par l'intermédiaire de la modélisation cinétique, pour lequel un modèle analytique réduit facilement applicable a pu être construit. D'un point de vue pratique, nous avons montré que les sélectivités pour l'éther et le propène sur les matériaux aluminiques ne découlent pas de processus indépendants : la formation de ces deux produits, à partir de l'isopropanol ou par décomposition de l'éther, est catalysée par la même face de l'alumine (100). Pour cette raison, il n'est pas possible d'orienter la sélectivité en modifiant la morphologie des particules d'alumine. En revanche, augmenter la proportion de la face réactive (100) permettrait d'augmenter l'activité intrinsèque du catalyseur. La sélectivité peut être modifiée par les conditions opérationnelles (température, temps de contact), ou en ajoutant certains types d'hétéro-éléments (Si, Zn) en surface de l'alumine dont la présence implique d'autres sites actifs et voies réactionnelles.

Ce travail a également permis de préciser le rôle des molécules co-adsorbées dans la réactivité des alcools sur l'alumine. Il est apparu que deux types de comportements peuvent être attendus selon la provenance de l'eau, pré-adsorbée sur le catalyseur ou formée durant la réaction. L'eau pré-adsorbée agit comme un poison pour le catalyseur. Si l'isopropanol s'adsorbe plus fortement qu'une molécule d'eau sur le site actif, il n'est pas capable de déplacer des molécules d'eau impliquées dans un fort réseau de liaisons hydrogène, et les sites potentiellement actifs restent ainsi masqués par la présence d'eau. Un traitement thermique préalable permet d'éliminer ces molécules d'eau et de rendre ainsi les sites actifs accessibles à

l'isopropanol. L'eau formée par la réaction peut aussi rester adsorbée de manière isolée sur des sites voisins du site actif, où elle joue alors le rôle d'inhibiteur de la réaction en formant des dimères de surface avec l'isopropanol. La co-adsorption de molécules d'isopropanol est évidemment indispensable pour la formation de l'éther. Nous montrons que l'adsorption de molécules voisines renforce l'adsorption d'un des intermédiaires et facilite la réaction.

Ces travaux jettent enfin un nouveau regard sur le test de conversion de l'isopropanol fréquemment utilisé pour attribuer des propriétés acides ou basiques à un catalyseur. Dans le cas de l'alumine, notre étude montre que ce test ne permet d'évaluer que l'acidité de Lewis du matériau, et seuls certains sites possédant un environnement adéquat, présents sur un plan cristallographique donné, seront sondés. Il ne permet donc pas une quantification exhaustive de tous les sites de Lewis exposés par l'alumine. De plus, la nécessité de sites basiques à proximité des sites de Lewis a été montrée, mais ceux-ci ne permettent pas de former d'acétone. Ce fait, ainsi que les résultats obtenus par dopage de l'alumine, permettent de relativiser le lien entre basicité et déshydrogénation fréquemment trouvé dans la littérature.

Les travaux développés dans ce manuscrit exposent la mise en œuvre d'une modélisation multi-échelle pour décrire une réaction de catalyse hétérogène. Cette démarche permet d'aller au-delà de la modélisation moléculaire et de comparer les résultats de modélisation aux résultats expérimentaux en tenant compte d'effets de pressions partielles dans la phase gaz. Au travers d'un modèle relativement simple, il a été possible de rationaliser des hypothèses phénoménologiques présentes dans la littérature et de construire une vision globale des mécanismes mis en jeu. La notion de site actif est étendue à un périmètre supérieur à la définition classique de l'atome actif, et il est possible d'attribuer la réactivité observée à différents facteurs se produisant sur des atomes bien identifiés : deux modes d'adsorption de l'isopropanol, ses transformations *via* un intermédiaire commun, l'adsorption et la transformation de l'éther, et enfin l'inhibition de la réaction par l'adsorption d'eau. Notre démarche repose néanmoins sur certaines simplifications. La plus évidente tient à la description du catalyseur. Nous considérons en effet un oxyde dont les particules ont une morphologie et des surfaces idéales, sans tenir compte des défauts (de type arêtes, coins) que l'on peut trouver sur les alumines usuelles de surface spécifique élevée. La construction du modèle a également nécessité quelques approximations, qui limitent son domaine d'application. En particulier, il a été mentionné que le modèle pourrait ne pas être tout à fait

adapté pour décrire des conditions réactionnelles en phase gaz très riches en eau, souvent rencontrées dans le contexte de la conversion de la biomasse. Dans ces conditions, le matériau peut être amené à évoluer au cours de la réaction (formation d'hydroxyles), ce que nous n'avons pas considéré ici. Enfin, si le modèle est adapté aux réactions en phase gaz, sa transposition à des réactions en phase liquide nécessiterait de très nombreuses modifications dans la description à l'échelle moléculaire, en prenant en compte les effets du solvant. Les méthodologies pour ce faire sont en cours d'étude dans les laboratoires de recherche, et l'adaptation de ce type de méthodologie pour des réactions en phase liquide requiert une étude en soi.

Dans le cadre de la conversion de la biomasse en composés chimiques à haute valeur ajoutée, ces travaux ouvrent différentes perspectives, dépendantes de la nature de l'alcool. L'isopropanol a été choisi dans cette étude notamment en raison de la simplicité de son squelette carboné, qui permet de limiter les réactions secondaires. Les transformations de la biomasse peuvent cependant amener à des alcools de natures diverses. Il peut s'agir d'alcools monofonctionnels dont le squelette carboné varie, mais également de polyols : glycols, dérivés du glycérol, sorbitol...

La transposition de ces travaux à d'autres mono-alcools pose certaines questions. Il est possible de penser que les principales conclusions relatives à la face active et à la formation des produits sont conservées dans le cas des alcools à chaînes courtes (éthanol, *n*-propanol, butanols). Néanmoins, les grandeurs énergétiques déterminées dans le cas de l'isopropanol sont largement susceptibles de varier d'un alcool à l'autre, en raison d'effets stériques ou électroniques à proximité des centres réactifs des molécules. En conséquence, une application quantitative des modèles cinétiques développés dans ces travaux nécessite une réévaluation préalable de ces grandeurs. Les effets coopératifs, et notamment l'encombrement du macro-site, sont également susceptibles d'être modifiés. Enfin, des réactions secondaires peuvent se manifester et affecter la sélectivité (aldolisation, isomérisation de doubles liaisons). Pour les alcools de taille supérieure (C_{5+}), la question de la sélectivité alcène/éther est rendue caduque étant donné que l'éther n'est pas observé dans les produits de la réaction. La réactivité de la fonction alcool est probablement susceptible de se manifester de manière similaire au cas de l'isopropanol sur les sites actifs identifiés, mais les interactions stériques prennent des proportions plus importantes à mesure que la taille du squelette carboné croît.

La transformation des polyols est également un axe stratégique dans la conversion de la biomasse. Glycols et glycérol sont en effet des intermédiaires importants résultant de la transformation catalytique des sucres. L'étude de leurs interactions avec la surface des matériaux aluminiques représente un défi important, dont les travaux de ce manuscrit, dédiés à la réactivité d'une unique fonction alcool, peuvent constituer une première étape. La présence de fonctions alcools additionnelles sur le squelette carboné de la molécule nécessite de prendre en compte leur interaction avec la surface, au travers de l'adsorption, et pose des questions de chimio- et régiosélectivité absentes de cette étude. Là encore, d'autres types de réactions secondaires consécutives à la déshydratation peuvent être attendus, comme les équilibres céto-énoliques, qui complexifient davantage le problème. De plus, en pratique, la transformation des polyols se produit en phase liquide, ce qui du point de vue de la modélisation représente un degré supplémentaire de complexité. Notons que les interactions de polyols avec la surface d'oxydes métalliques recouvrent un intérêt plus large que la conversion de la biomasse, ce type de molécule étant utilisé comme additif dans des méthodes avancées de préparation de catalyseurs supportés.

Enfin, la sélectivité déshydratation/déshydrogénation a été évoquée dans ce manuscrit, et il a été mis en évidence que l'ajout de zinc en surface de l'alumine permet dans certaines conditions d'orienter la sélectivité vers la voie déshydrogénante. A ce jour, il n'a pas été possible de proposer une conclusion ferme quant à ces résultats. D'un point de vue expérimental, une étude cinétique est en cours au moment de la rédaction de ce manuscrit (stage M2 d'Antoine Bach). Des caractérisations supplémentaires par photoluminescence sont également prévues. Du point de vue moléculaire, transposer la méthodologie développée sur l'alumine γ à ces systèmes impose d'abord d'identifier clairement la phase active responsable de l'activité observée. Une étude par modélisation moléculaire nécessitera alors la définition de modèles moléculaires de surface pour les phases impliquées.

« Les théories ne peuvent se prétendre indestructible. Elles ne sont que la charrue dont le laboureur se sert pour tracer son sillon, et qu'il a tout à fait le droit de remplacer par une autre, de meilleure facture, après la récolte. »

Paul Sabatier, *Nobel Lecture*, 1912

Annexes

A1- Variétés allotropiques de l'alumine

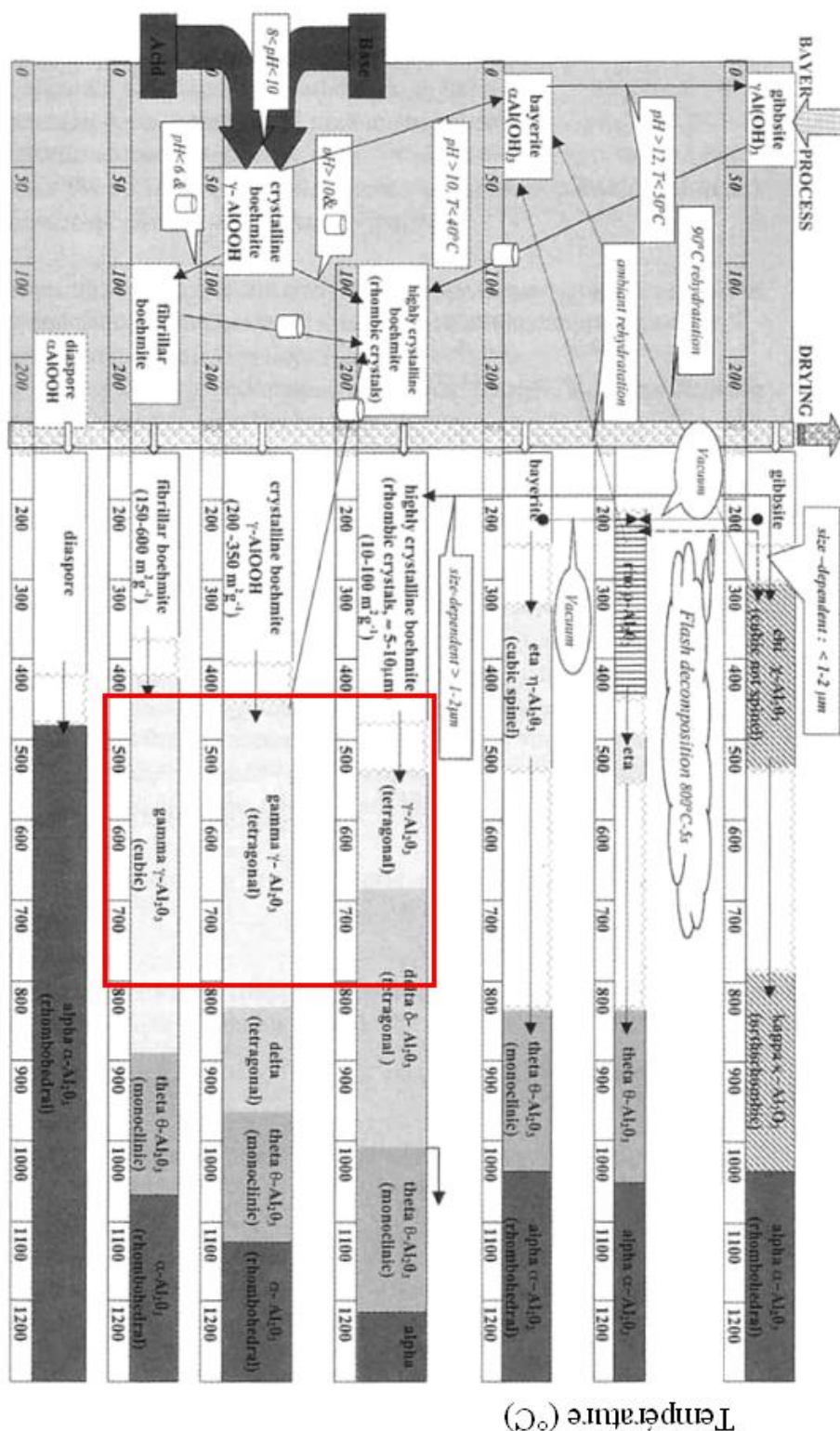


Figure A1 : Transitions de phase des précurseurs d'alumine au cours de la synthèse. Les domaines d'existence de l'alumine gamma en particulier sont encadrés en rouge.¹

A2- Diffractogrammes de rayons X sur poudre

A2-1- Alumine gamma

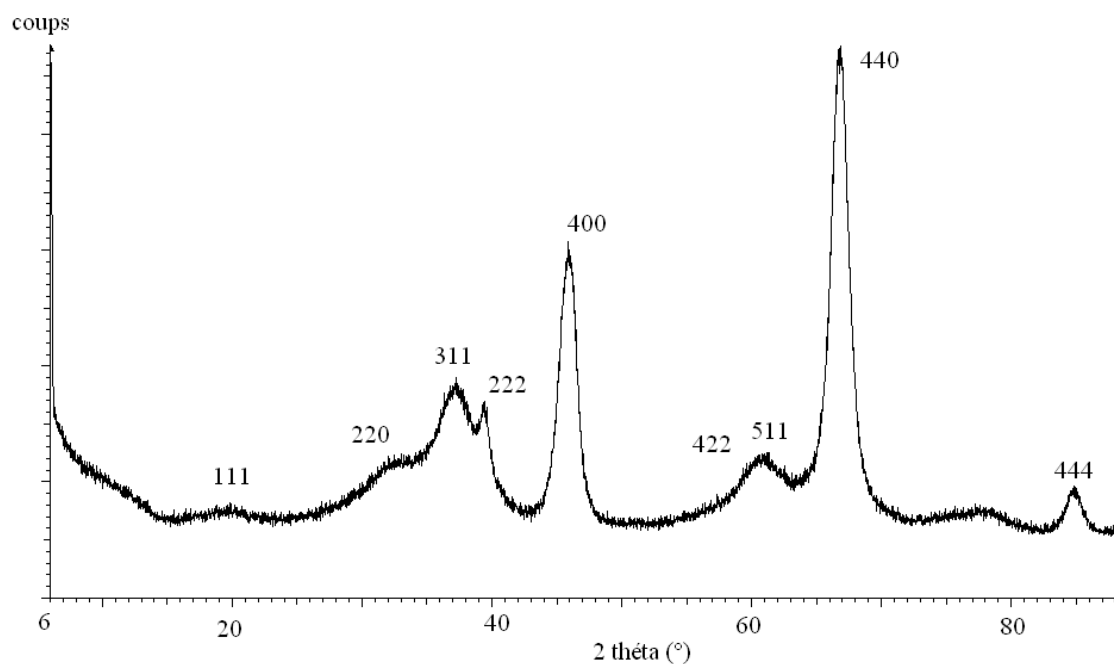


Figure A2: Diffractogramme sur poudre d'une alumine gamma (Sasol Puralox TH 100/150) enregistré sur un diffractomètre D8 Bruker en géométrie de Bragg-Brentano disposant d'une source de radiation $\text{Cu K}\alpha 1$ (0,154056 nm). Les indices de Miller des pics sont indiqués sur le diffractogramme. Seuls les pics de diffraction tels que h , k et l sont de même parité y apparaissent, ce qui traduit un sous-réseau de type cubique à faces centrées.

A2-2- Echantillons THZnX-c500

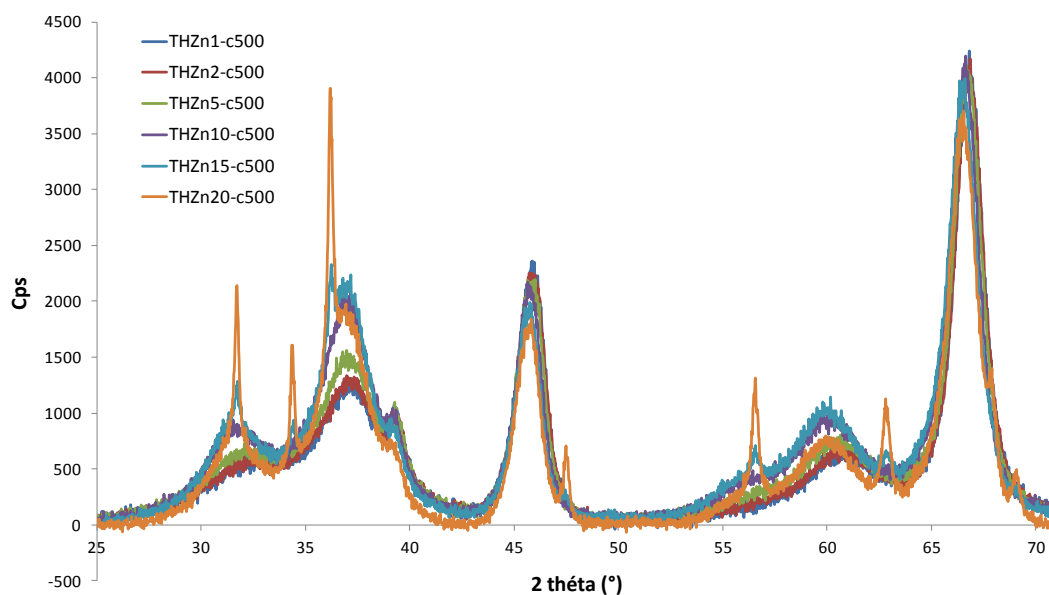


Figure A3 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons THZn-c500

A2-3- Aluminate de zinc

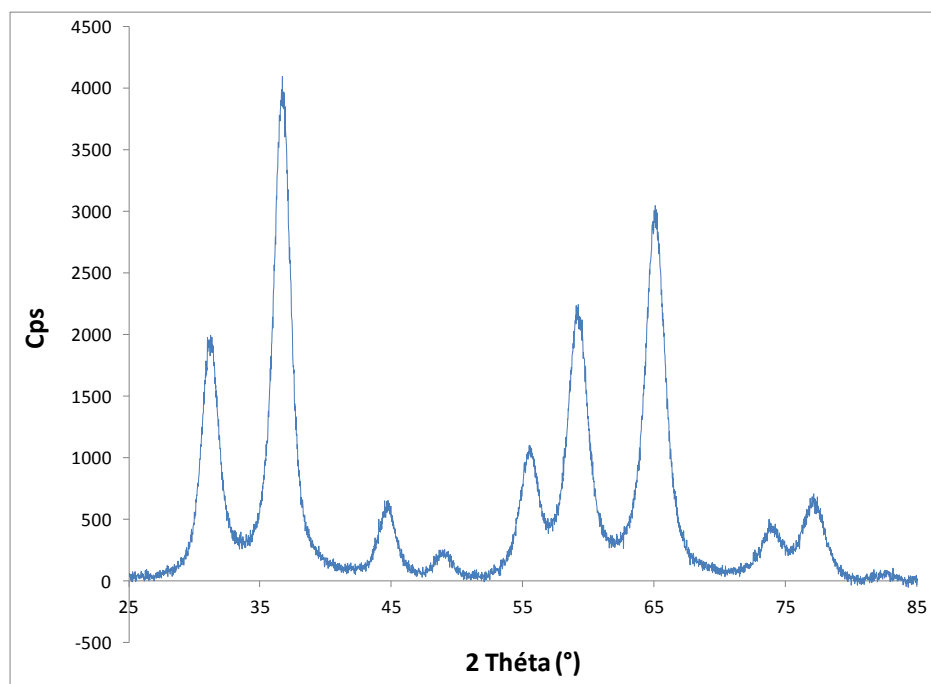


Figure A4 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de l'aluminate de zinc. Il est conforme au profil de raies fourni pour ce type de matériau (fiche JCPDS 00-0005-0669).

A3- Méthodologie des calculs de modélisation

Cette section définit la méthodologie employée pour les calculs de modélisation moléculaire et l'exploitation qui en est faite dans la suite du rapport. Une première partie décrit les méthodes de calcul de l'énergie d'un système quelconque d'atomes en interactions. La seconde partie expose les différents types de calcul qui ont été réalisés, tandis que la troisième partie explicite le traitement thermodynamique qui est appliqué pour déterminer les constantes de réaction ou d'adsorption ainsi que les constantes de vitesses des réactions étudiées. La mise en œuvre des calculs est quant à elle décrite dans la section II-2-.

A3-1- Calcul de l'énergie électronique d'un ensemble d'atomes

a- Equations fondamentales

i- Equation de Schrödinger

Il s'agit ici de déterminer l'état fondamental d'un système chimique au repos en utilisant les lois de la mécanique quantique.²

Soit un système chimique composé de N électrons et de M noyaux. En mécanique quantique, son état est déterminé par un vecteur de l'espace de Hilbert des fonctions complexes, appelé fonction d'onde du système, notée $|\Psi\rangle$. Celle-ci dépend des coordonnées d'espace et de spin de chacune des particules le constituant, ainsi que du temps. L'évolution temporelle de cette fonction d'onde est décrite par l'équation de Schrödinger (Équation A1)

$$H(t)|\Psi\rangle(t) = i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} \quad \text{Équation A1}$$

où $H(t)$ est un opérateur hermitique, appelé hamiltonien du système (qui possède un équivalent en mécanique classique).

Dans les cas qui nous intéressent ici, à savoir des systèmes considérés comme au repos, l'hamiltonien est indépendant du temps. On peut alors montrer que l'équation de Schrödinger peut se ramener à une équation aux valeurs propres

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad \text{Équation A2}$$

où les $|\varphi_n\rangle$ sont les vecteurs propres de l'hamiltonien, orthogonaux entre eux, et les E_n les valeurs propres associées (énergies). L'état associé à l'énergie la plus faible est appelé état fondamental du système. La fonction d'onde dépendante du temps s'écrit alors :

$$|\Psi\rangle(t) = \sum_n c_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} |\varphi_n\rangle \quad \text{Équation A3}$$

et l'équation de Schrödinger :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad \text{Équation A4}$$

où E est l'énergie totale du système.

En mécanique quantique, on peut donner une signification physique à la fonction d'onde d'une particule : son module au carré permet de connaître sa probabilité de présence en un point de l'espace par la formule :

$$P(\vec{r}) = |\varphi(\vec{r})|^2 = \langle \varphi | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \varphi \rangle \quad \text{Équation A5}$$

Le problème se ramène donc à la connaissance des valeurs propres et des vecteurs propres de l'hamiltonien. Pour les problèmes qui nous intéressent ici, seule la connaissance de l'état fondamental du système importe.

Pour le système décrit plus haut, l'hamiltonien s'écrit en unités atomiques comme suit :

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad \text{Équation A6}$$

où Z_A et M_A sont respectivement les rapports de la charge du noyau A sur celle de l'électron et le rapport de la masse du noyau A sur la masse de l'électron, et l'opérateur *nabla* la dérivation spatiale par rapport à la coordonnée r_i . Les deux premiers termes représentent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Puis viennent les termes d'interactions coulombiennes, respectivement : électrons-noyaux, électrons-électrons, noyaux-noyaux.

Cependant, il est montré mathématiquement que ce problème ne connaît pas de solution exacte dans le cas de systèmes polynucléaires ou polyélectroniques. Des approximations sont nécessaires pour obtenir des solutions approchées.

ii- Approximation de Born-Oppenheimer

Par la considération des rapports des masses de l'électron et des nucléons ($m_p/m_e \sim 1800$), il est possible de négliger, dans l'Équation A6, le terme d'énergie cinétique des noyaux devant le terme d'énergie cinétique des électrons. Dès lors, il est possible de considérer que les électrons se déplacent dans le champ électrostatique créé par les atomes fixes. L'hamiltonien total s'écrit alors comme la somme d'un terme nucléaire dépendant uniquement des coordonnées des noyaux \mathbf{R}_A , et qui est alors un terme fixe, et un terme d'énergie électronique (H_{elec}), qui lui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons.

$$H_{elec} = T + V_{Ne} + V_{ee} \quad \text{Équation A7}$$

où T est l'opérateur énergie cinétique, correspondant au premier terme dans l'Équation A6. On peut alors considérer les positions des noyaux comme des paramètres de l'équation, et se ramener au calcul de l'énergie électronique pour une position (un jeu de \mathbf{R}_A), à laquelle on ajoutera le terme d'interaction coulombienne noyaux-noyaux *a posteriori*.

$$E_{elec} = E_{elec}(\mathbf{R}_A) \quad \text{Équation A8}$$

Néanmoins, le terme d'interaction coulombienne électron-électron reste problématique pour la résolution exacte de l'équation.

iii- Approximation mono-électronique

Une des manières de traiter ce problème consiste à considérer que les électrons sont sans interactions mutuelles, et se déplacent dans un champ moyen créé par les autres électrons. On peut définir un hamiltonien approché de la forme

$$H_{elec}^0 = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i v_i = \sum_i h_i \quad \text{Équation A9}$$

où v_i est le potentiel moyen de répulsion interélectronique, et h_i l'hamiltonien monoélectronique total, tous deux ne dépendant que des coordonnées d'un seul électron.

On peut alors écrire la fonction d'onde du système sous la forme d'un produit de Hartree : la fonction d'onde devient un produit tensoriel de fonctions d'ondes monoélectroniques $\chi_i(r_i)$ (qui ne dépendent que des coordonnées d'un électron, d'espace et de spin nommées aussi spinorbitales)

$$|\Psi_{elec}\rangle = |\chi_1(r_1)\chi_2(r_2)\dots\chi_N(r_N)\rangle \quad \text{Équation A10}$$

Ainsi, on peut montrer que la probabilité de trouver l'électron 1 en r_1 , l'électron 2 en r_2 , etc. est égal au produit des probabilités de trouver individuellement les électrons i en r_i , quelques soient ces r_i , alors qu'il est intuitif qu'un électron induit dans son voisinage une répulsion électrostatique sur les autres électrons, et donc une baisse de leur probabilité de présence dans ce voisinage (*trou de Coulomb*). Ce formalisme ignore ce point : les électrons sont dits décorrélés.

Ce type de fonction d'onde présente en outre un problème physique intrinsèque : il ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent se trouver dans le même état quantique. La traduction mathématique en termes de fonction d'onde est que celle-ci doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de deux électrons. Une solution pour obtenir une fonction d'onde antisymétrique à partir d'un produit de Hartree consiste à utiliser comme fonction d'onde un déterminant comme suit

$$|\Psi_{elec}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(r_1) & \dots & \chi_1(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_n(r_1) & \dots & \chi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad \text{Équation A11}$$

Ce type de déterminant est appelé déterminant de Slater. Cette forme de fonction d'onde, relativement contraignante, est employée pour le calcul de l'énergie électronique selon la méthode Hartree-Fock.

b- Hartree-Fock et post H.-F.

i- Méthode Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock³ repose sur la substitution d'un problème à plusieurs électrons par un problème à un seul électron, en remplaçant l'interaction entre ceux-ci par une valeur moyenne, et l'utilisation de la forme la plus simple de fonction d'onde sous cette hypothèse : un unique déterminant de Slater, noté $|\Psi_0\rangle$.

L'énergie associée à cette fonction d'onde s'écrit comme la valeur moyenne de l'hamiltonien électronique exact H . L'hamiltonien est exact, c'est la fonction d'onde qui est approchée.

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_{HF} \quad \text{Équation A12}$$

La résolution de ce problème passe par la minimisation de l'énergie E_{HF} . Les degrés de liberté pour ce faire sont les fonctions d'onde monoélectroniques χ_i , elles-mêmes constituées par des fonctions de base, dont les proportions respectives sont relaxées au cours du calcul. L'application à cette équation du principe variationnel aboutit à l'équation de Hartree-Fock:

$$f(r_i)\chi_a(r_i) = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(r_i) \right] \chi_a(r_i) = \varepsilon_a \chi_a(r_i) \quad \text{Équation A13}$$

Les spinorbitales χ_a sont donc les vecteurs propres de l'opérateur de Fock f . L'opérateur v^{HF} , nommé potentiel Hartree-Fock, est l'équivalent du champ créé par les électrons, et vu par l'un d'entre eux. Il est défini par :

$$v_{HF}(r_1)\chi_a(r_1) = \sum_{b \neq a} \left[\int \frac{\chi_b^*(r_2)\chi_b(r_2)}{r_{12}} dr_2 \right] \chi_a(r_1) - \sum_{b \neq a} \left[\int \frac{\chi_b^*(r_2)\chi_a(r_2)}{r_{12}} dr_2 \right] \chi_b(r_1) \quad \text{Équation A14}$$

Le premier terme est un terme coulombien classique, tandis que le deuxième terme est un terme dit "d'échange", purement quantique. Ce potentiel dépend donc explicitement des spinorbitales, et par conséquent, l'opérateur de Fock dépend des vecteurs propres qui lui sont associés. L'équation est donc non linéaire, et nécessite une résolution itérative, par une procédure dite de champ auto-cohérent.

À partir d'une fonction d'onde initiale approximative ("guess"), ψ^{HF} puis l'opérateur de Fock sont calculés. Puis l'équation de Hartree-Fock est résolue, donnant ainsi un nouveau jeu de spinorbitales. La procédure est alors répétée. À chaque étape, l'énergie E_{HF} est calculée. On considère que le calcul aboutit lorsque la variation d'énergie entre deux étapes est inférieure à une précision arbitraire.

On obtient de la sorte un jeu de spinorbitales (dont le nombre dépend du nombre de fonctions de bases employées). Les N d'entre elles possédant l'énergie la plus basses sont considérées comme occupées, et le déterminant de Slater associé à celles-ci constitue la fonction d'onde HF. Les spinorbitales restantes sont des orbitales virtuelles vides. D'une manière générale, plus la taille de la base est importante, plus l'énergie obtenue sera faible (plus le calcul sera précis). Il est à noter que la fonction d'onde ainsi obtenue n'est pas un vecteur propre de l'hamiltonien réel H , mais de l'hamiltonien approché H_0 de Hartree-Fock :

$$H_0 = \sum_i f(r_i) \quad \text{Équation A15}$$

En tout état de cause, l'énergie obtenue par un calcul Hartree-Fock sera supérieure à une valeur limite, appelée limite Hartree Fock, elle-même supérieure à l'énergie exacte du système.

$$E < E_{HF}^{\text{lim}} \leq E_{HF} \quad \text{Équation A16}$$

L'hypothèse forte faite sur l'absence de corrélation entre les électrons est responsable de cet impossibilité théorique d'approcher plus près qu'une certaine limite de l'énergie exacte. Il est possible d'introduire *a posteriori* cette corrélation électronique en utilisant des combinaisons linéaires des vecteurs propres obtenus lors d'un calculs Hartree-Fock : les déterminants excités.

ii- Méthodes post H.-F.

Un certain nombre de méthodes ont été développées pour réintroduire la corrélation électronique, absente lors d'un calcul Hartree-Fock.³ Elles reposent sur l'utilisation des déterminants excités, qui utilisent les spinorbitales virtuelles obtenues lors d'un calcul HF, et qui représentent chacun une configuration électronique excitée différente. La fonction d'onde est une combinaison linéaire de ces déterminants :

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Psi_{HF}\rangle + c_1 |\Psi_{I1}\rangle + c_2 |\Psi_{I2}\rangle + \dots \quad \text{Équation A17}$$

où $|\Psi_{I1}\rangle$ représente un déterminant excité, et les c_i les coefficients associés.

On peut citer deux grandes méthodes pour déterminer ces coefficients. D'une part, la méthode variationnelle, où les coefficients associés à chaque configuration sont relaxés de manière à minimiser l'énergie, ce qui nécessite d'utiliser une procédure par champ auto-cohérent. Cette méthode est appelée Multi-Configurational Self-Consistent-Field (MCSCF). D'autre part, la méthode de Møller-Plesset traite l'hamiltonien exact comme une perturbation de l'hamiltonien de Hartree-Fock, V étant appelé hamiltonien perturbatif.

$$H = H_0 + V \quad \text{Équation A18}$$

Il est alors possible de calculer les termes correctifs E_n à l'énergie de Hartree-Fock.

$$E = E_0 + \sum_{n=1}^{\infty} E_n \quad ; \quad E_{HF} = E_0 + E_1 \quad \text{Équation A19}$$

Différents ordres sont possibles pour cette méthode, définis par le terme n où l'on choisit de tronquer cette somme, et sont nommés MP n . La méthode la plus courante est la méthode à l'ordre 2 MP2.

Ces deux méthodes donnent des résultats bien plus performants que la méthode Hartree-Fock. Cependant, elles sont, en termes de temps de calcul, bien plus coûteuses qu'un simple calcul HF (dépendance en N^5 pour MP2, contre N^4 pour HF), et ne sont pas raisonnablement applicables pour les systèmes de taille importante qui nous intéressent ici. Il existe néanmoins une alternative pour le calcul de l'énergie électronique, prenant en compte la corrélation électronique, à des coûts de calcul moindre qu'avec les méthodes post Hartree-Fock : la théorie de la fonctionnelle de la densité, abrégée par la suite DFT, qui est principalement utilisée dans ces travaux.

c- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

i- Densité électronique

Pour un système de plusieurs électrons, dont l'état est décrit par la fonction d'onde $|\Psi\rangle$, on peut définir la densité électronique $\rho(r)$ comme le nombre d'électron par unité de volume en chaque point de l'espace :

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi(r, r_2, \dots, r_N, s_1, \dots, s_N)|^2 dr_2 \dots dr_N ds_1 \dots ds_N \quad \text{Équation A20}$$

Notons que l'antisymétrie de la fonction d'onde fait que les permutations sont prises en compte, et que l'électron 1 n'est pas singularisé par cette formule. L'intégrale de la densité électronique sur l'espace est naturellement égale au nombre d'électron total du système :

$$N = \int \rho(r) dr \quad \text{Équation A21}$$

ii- Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans les années 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz uniforme d'électrons sans interaction dépend de manière univoque de la densité électronique. Hohenberg et Kohn ont généralisé ceci pour tout système électronique en interaction dans un potentiel extérieur quelconque.⁴

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique $\rho(r)$ de l'état fondamental d'un système détermine de manière univoque le potentiel extérieur $v_{ext}(r)$, à une constante additive près. En conséquence, l'hamiltonien du système est entièrement déterminé par la densité électronique de l'état fondamental, ainsi que toutes les propriétés qui en dérivent, notamment la fonction d'onde. En d'autres termes, cette densité électronique contient implicitement toutes les informations sur le système.

On peut alors écrire l'énergie :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] = \int v_{ext}(r) \rho(r) dr + F_{HK}[\rho] \quad \text{Équation A22}$$

F_{HK} est une fonctionnelle indépendante des contraintes externes, appelée fonctionnelle universelle.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn, aussi appelé principe variationnel de Hohenberg et Kohn, stipule que l'énergie électronique est minimale si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

$$E = E[\rho_0] = \min_{\rho} \{E[\rho]\} \quad \text{Équation A23}$$

La recherche de cette dernière peut donc se faire en minimisant l'énergie, ce qui fait de la DFT une méthode variationnelle.

iii- Équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham choisirent, par analogie avec les équations de Hartree-Fock, de se ramener à un système d'électrons sans interactions.^{5,6}

Pour cela, ils réécrivirent la fonctionnelle universelle de la manière suivante :

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad \text{Équation A24}$$

Le premier terme T_s de cette équation correspond à l'énergie cinétique d'électrons sans interactions, le second est un terme d'interaction électronique coulombienne classique. Enfin, le dernier, appelée fonctionnelle d'échange-corrélation, regroupe les termes non classiques, et délicats à calculer, dont une part d'énergie cinétique ainsi qu'une part d'énergie d'interaction électronique, dont la corrélation.

La fonctionnelle de l'énergie peut alors s'écrire sous la forme

$$E[\rho] = \int v_{eff}(r)\rho(r) + T_s[\rho] \quad \text{Équation A25}$$

$$\text{avec } v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad \text{Équation A26}$$

$$\text{et } v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{Équation A27}$$

Cette fonctionnelle est équivalente à celle qu'aurait un système fictif d'électrons sans interactions se déplaçant dans un potentiel externe $v_{ext}(r)$ tenant compte des corrections non classiques. Dans ces conditions, comme indiqué plus haut, la fonction d'onde peut être recherchée sous forme d'un produit tensoriel d'orbitales monoélectroniques (produit de Hartree), et on peut réécrire le hamiltonien (exact) :

$$H = \sum_i^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(r_i) \right] \quad \text{Équation A28}$$

Sachant que l'on se ramène à un système sans interactions, l'application du principe variationnel mène alors à des équations ressemblant aux équations Hartree-Fock : les équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - v_{eff}(r_i) \right] \chi_a(r_i) = \varepsilon_a \chi_a(r_i) \quad \text{Équation A29}$$

$$\text{avec} \quad \rho(r) = \sum_{a=1}^N |\chi_a(r)|^2 \quad \text{Équation A30}$$

$v_{eff}(r_i)$ est défini par l'Équation A26.

Ce système d'équations constitue un système auto-cohérent, que l'on résout de manière itérative, selon une procédure similaire à celle employée pour la méthode HF : une densité d'essai définit un potentiel effectif qui permet la résolution des équations de Kohn-Sham pour obtenir une fonction d'onde, qui elle-même permet de calculer une densité électronique, et ainsi de suite.

L'énergie électronique se calcule alors par la formule :

$$E[\rho] = \sum_{a=1}^N \varepsilon_a + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(r) \rho(r) dr - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') \rho(r)}{|r - r'|} dr dr' \quad \text{Équation A31}$$

A ce stade, aucune hypothèse n'est faite sur la forme de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$, et cette théorie est exacte (exceptée l'approximation de Born-Oppenheimer). Mais le problème est simplement déplacé : il n'existe pas de fonctionnelle analytique permettant de décrire de

manière exacte l'échange et la corrélation. Des hypothèses doivent être faites par la suite lors du choix de cette fonctionnelle.

Walter Kohn reçut, avec John A. Pople, le prix Nobel de chimie en 1998 pour ses travaux sur le développement de la DFT.

iv- Fonctionnelles d'échange-corrélation

Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développés depuis l'élaboration de la DFT, présentant différentes caractéristiques.^{7,8} Elles s'expriment de manière générale sous la forme suivante :

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(r, \rho(r)) \rho(r) dr \quad \text{Équation A32}$$

ε_{xc} est une densité volumique d'énergie d'échange-corrélation, que l'on écrit comme somme d'un terme ε_x d'échange et d'un terme ε_c de corrélation.

Les principales améliorations sont relatives au caractère *local* des fonctionnelles.

- Local Density Approximation (LDA) : C'est la forme la plus simple de fonctionnelle, et la première proposée. La fonction d'échange-corrélation est celle d'un gaz homogène d'électron de densité ρ . La fonction d'échange dans un tel cas avait déjà été calculée par Bloch avant le développement de la DFT. La fonction de corrélation, quant à elle, peut être évaluée par des simulations de type Monte-Carlo quantique (fonctionnelle de Vosko, Wilk et Nusair VWN par exemple).⁹ La principale faiblesse de cette approximation réside dans le fait que la densité électronique est loin d'être uniforme dans la plupart systèmes moléculaires ou cristallins.
- Generalized Gradient Approximation (GGA) : Afin de simuler la non-uniformité de la densité électronique, des fonctionnelles ont été construites, dans lesquelles la fonction d'échange et de corrélation dépend non seulement de la densité, mais aussi de son gradient. On peut distinguer deux manières de construire ces fonctionnelles : soit en utilisant des paramètres tirés de simulations de type Monte-Carlo, comme pour la fonctionnelle d'échange PW91¹⁰; soit en utilisant les principes de la

mécanique quantique. La fonctionnelle PBE¹¹ s'inscrit dans cette catégorie. On peut citer également la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr¹², qui est largement employée. L'emploi de fonctionnelles GGA par rapport aux fonctionnelles LDA améliore les performances générales, notamment les énergies d'ionisations. En revanche, la GGA a tendance à surestimer les longueurs de liaisons, et décrit de manière médiocre les interactions intermoléculaires (Van der Waals, hydrogène).

- méta-GGA : cette sous-catégorie des fonctionnelles GGA, proposée par Becke en 1995,¹³ introduit des corrections dynamiques à l'énergie de corrélation, en introduisant une fonctionnelle de corrélation dépendant de la densité, de son gradient, et aussi de la densité d'énergie cinétique.
- Fonctionnelles hybrides : un degré supplémentaire de précision peut être atteint en combinant pour le calcul de l'énergie d'échange une part d'échange GGA et une part d'échange Hartree-Fock, l'échange étant décrit de manière exacte en HF. Les proportions relatives sont déterminées de manière empirique, ce qui fait que la DFT avec fonctionnelle hybride n'est pas considérée comme une méthode *ab initio* au sens strict. L'une des fonctionnelles hybrides les plus employées à ce jour est la fonctionnelle B3LYP¹⁴, pour "Becke à 3 paramètres"¹⁵ – LYP" qui utilise de l'échange GGA B88, et une fonctionnelle de corrélation LYP. En termes de performances, ces fonctionnelles donnent des résultats comparables à ceux de certaines méthodes post-Hartree-Fock (MP2), pour des coûts de calculs moindres, et meilleurs qu'en GGA. Elles décrivent notamment mieux les interactions intermoléculaires. Pour un certain nombre de propriétés, les calculs post-HF restent tout de même plus performants (simulation de spectres électroniques par exemple).

Quelle que soit leur nature, ces fonctionnelles existent dans une version dite *polarisée de spin*, qui permet de traiter des systèmes paramagnétiques, comme par exemple des complexes de métaux de transition.

Des recherches sont encore faites pour améliorer les fonctionnelles. Une version imagée permettant de classer les fonctionnelles a été donnée par Perdew en 2001, qui a classé les

fonctionnelles existantes sur l'« échelle de Jacob », la terre étant Hartree-Fock, et le ciel la fonctionnelle exacte.

d- Fonctions de base

Les spinorbitales qui interviennent dans le calcul de l'énergie électronique – et ce quelle que soit la méthode employée – sont recherchées comme des combinaisons linéaires de fonctions de base. Selon le type de système étudié – fini ou périodique – et en fonction du programme employé, plusieurs types de fonctions de base sont envisageables.

- L'approche par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) est très employée, en particuliers pour les systèmes finis comme des molécules. Dans cette approche, les spinorbitales (orbitales moléculaires) sont écrites comme combinaison linéaire d'orbitales atomiques (centrées sur les atomes) elles-mêmes combinaisons linéaires de fonctions de base, également centrées sur les atomes.

$$\chi_{M,i}(r) = \sum_j a_{ij} \varphi_j(r) = \sum_j \sum_k a_{ij} b_{jk} u_{jk}(r) \quad \text{Équation A33}$$

Dans cette expression, les $\varphi_j(r)$ sont les orbitales atomiques, tandis que les $u_{jk}(r)$ sont les fonctions de base utilisées pour décrire l'orbitale atomique j. Le découpage en fonctions de base répond à deux nécessités : obtenir une bonne description du système, en prenant en compte les inhomogénéités de la distribution électronique dans un atome – les électrons de cœur sont traités différemment des électrons de valence, qui peuvent bénéficier de fonctions de base plus diffuses pour pouvoir mimer des interactions avec l'environnement (fonctions diffuses et de polarisation) et permettre des temps de calcul raisonnable tout en laissant suffisamment de degrés de liberté au système. En théorie, une infinité de fonctions de base permet de décrire de manière exacte le système. En pratique, il convient de se limiter à un nombre fini, et décemment traitable par un ordinateur. Il existe un grand nombre de jeu de fonctions de base à ce jour.

- Pour les système périodiques¹⁶ (*i.e.* obtenus par translation dans les trois directions de l'espace d'une cellule unitaire), comme un solide, ou la surface d'un solide, problème d'intérêt dans ce manuscrit, il est possible d'exploiter la symétrie de

translation de manière à simplifier les calculs devant une approche localisée. En effet, d'après le théorème de Bloch, pour un hamiltonien de la forme :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + U(r) \quad \text{Équation A34}$$

avec $U(r)$ périodique de période R , les fonctions d'ondes se mettent sous la forme

$$\chi_{i,k}(r) = u_{ik}(r)e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{Équation A35}$$

avec $u_{ik}(r)$ périodique de période R . \vec{k} est un vecteur du réseau réciproque. $u_{ik}(r)$ étant une fonction périodique, il est possible de l'exprimer comme une série de Fourier, et de considérer ainsi $\chi_{ik}(r)$ comme une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$\chi_{i,k}(r) = u_{ik}(r)e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{g}} c_{ik,g} e^{-i\vec{g}\cdot\vec{r}} \quad \text{Équation A36}$$

On relaxe alors les différents coefficients $c_{ik,g}$ lors du calcul de l'énergie. En pratique, là encore, une infinité de vecteurs d'onde \vec{g} seraient nécessaires pour décrire la fonction d'onde. En pratique, cette somme est tronquée, la grandeur caractérisant cette troncature étant nommée "énergie de cutoff", et définie comme une limite de l'énergie cinétique des ondes planes par :

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{g}| < E_{cutoff} \quad \text{Équation A37}$$

De même, la densité d'énergie de bande nécessite, pour être connue de manière exacte, de calculer l'énergie pour l'ensemble des vecteurs \vec{k} (que l'on désigne aussi par les points k associés à ces vecteurs à partir de l'origine) contenus dans la première zone de Brillouin (PZB). En pratique, les points k de la PZB sont échantillonnés, de manière à obtenir une énergie convergée. Le nombre de points k nécessaires diminue avec la taille de la PZB, elle-même inversement proportionnelle à la taille de la cellule unitaire. Il est à noter qu'une description des fonctions $u_{ik}(r)$ par une approche localisée (type LCAO) est possible également, et

utilisée dans certains codes. Les interactions à longues distances sont toutefois mieux simulées à l'aide d'ondes planes.

Dans l'un ou l'autre des cas, on peut être amené à considérer des systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Afin d'alléger le calcul, les électrons de cœur peuvent être traités d'une autre manière, par la considération suivante : dans une molécule, les électrons de cœur restent localisés près des noyaux, et ne participent que très peu à la liaison chimique. En première approximation, donc, on peut considérer leur état comme indépendant de l'environnement, et modéliser leur interaction avec les électrons de valence par un potentiel écrantant celui généré par le noyau. On parle alors de "pseudo-potentiel". Seuls les électrons de valence sont ensuite traités de manière quantique.

A3-2- Types de calculs

a- Recherche de structures optimales

Les développements précédents visaient à définir la méthodologie employée pour calculer, pour une géométrie fixe des atomes, l'énergie du cortège électronique. L'énergie totale se calcule alors en ajoutant l'énergie coulombienne d'interaction noyaux-noyaux.

Si l'on considère un ensemble de M noyaux et N électrons, on peut donc définir une surface d'énergie potentielle dépendant des coordonnées des M noyaux :

$$E_{tot}(R_A) = E_{elec}(R_A) + \sum_{A=1}^M \sum_{B=A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Équation A38}$$

Nous recherchons donc la structure optimale, c'est-à-dire la structure de moindre énergie, parmi les configurations atomiques possibles – tout en restant compatible avec la nature chimique du système considéré. Cela revient à trouver un minimum global sur cette surface d'énergie potentielle. Chaque géométrie correspond à un jeu de coordonnées, et le multiplet $\{R_A, E_{tot}(R_A)\}$ représente un point de la surface.

Un exemple schématique de surface d'énergie potentielle, représentée selon une unique coordonnée R_A est donné en Figure A5. On y observe 3 minima, dont un global. La difficulté de l'identification du minimum absolu d'énergie réside dans le fait que cette surface nous est

inconnue *a priori*, et ne pourrait être calculée intégralement avec des moyens de calculs raisonnables, en particulier avec un nombre important d'atomes comme dans la présente étude.

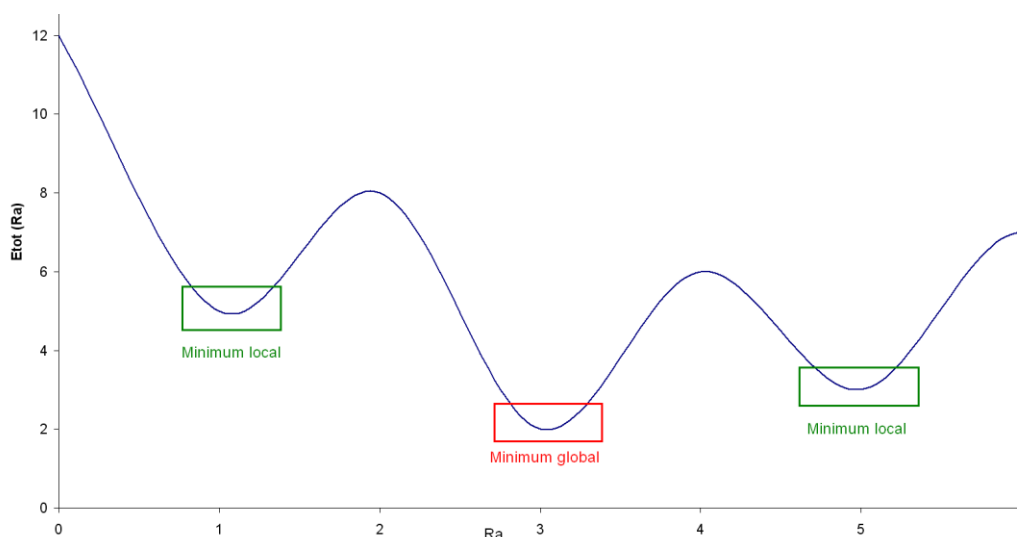


Figure A5 : Courbe d'énergie potentielle schématique

i- Optimisation de géométrie

A partir du choix d'une certaine géométrie, un calcul d'énergie électronique comme décrit dans la partie précédente permet de déterminer une énergie, et donc d'associer un point sur la surface (on appelle ce type de calcul "*single-point energy*"). Cependant, cette géométrie est peu probablement optimale.

Un calcul d'optimisation de géométrie permet de déplacer les atomes de manière à obtenir une géométrie qui correspond à un minimum *local* dans la surface d'énergie. La procédure pour ce genre de calcul est résumée sur la Figure A6.

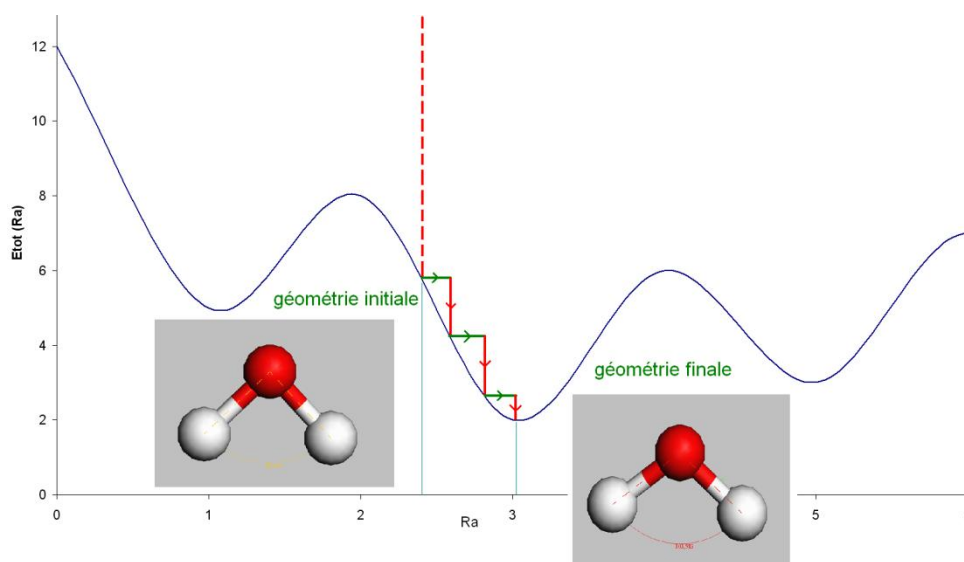


Figure A6 : Principe d'une optimisation de géométrie. Les flèches rouges représentent les calculs d'énergie totale, tandis que les flèches vertes représentent les déplacements des atomes.

A partir de la géométrie initiale, et du premier calcul d'énergie, les forces appliquées sur les atomes sont calculées, et les atomes déplacés en conséquence, selon un pas défini par l'utilisateur, n'ayant pas de signification physique particulière. L'opération est ainsi répétée, jusqu'à ce que la variation d'énergie et/ou les forces appliquées sur les atomes soient inférieures à une précision arbitraire définie également par l'utilisateur. La géométrie finale est dite optimisée. En procédant de la sorte pour un certain nombre de géométries initiales, jugées pertinentes chimiquement, et en comparant leurs énergies une fois optimisées, on peut espérer obtenir une structure correspondant au minimum global de la surface. En pratique, on cherche surtout à discriminer des types de structures entre eux. La température n'étant nullement prise en compte, on considère que l'énergie obtenue est l'énergie interne à 0 K du système.

Ce type de calcul ne permet pas de sortir du "puits" de potentiel dans lequel commence la structure. Or dans certains cas, un trop grand nombre de configurations est envisageable pour être exploré de cette manière. Il faut donc sélectionner pertinemment les structures de départ.

On peut également avoir recours à un calcul de dynamique moléculaire pour simuler l'agitation thermique.

ii- Dynamique moléculaire

Dans ce type de calcul, les atomes se voient attribuer une vitesse initiale, selon une distribution de type Maxwell-Boltzmann par exemple, simulant l'agitation moléculaire à une température donnée. La procédure se déroule alors comme suit (Figure A7):

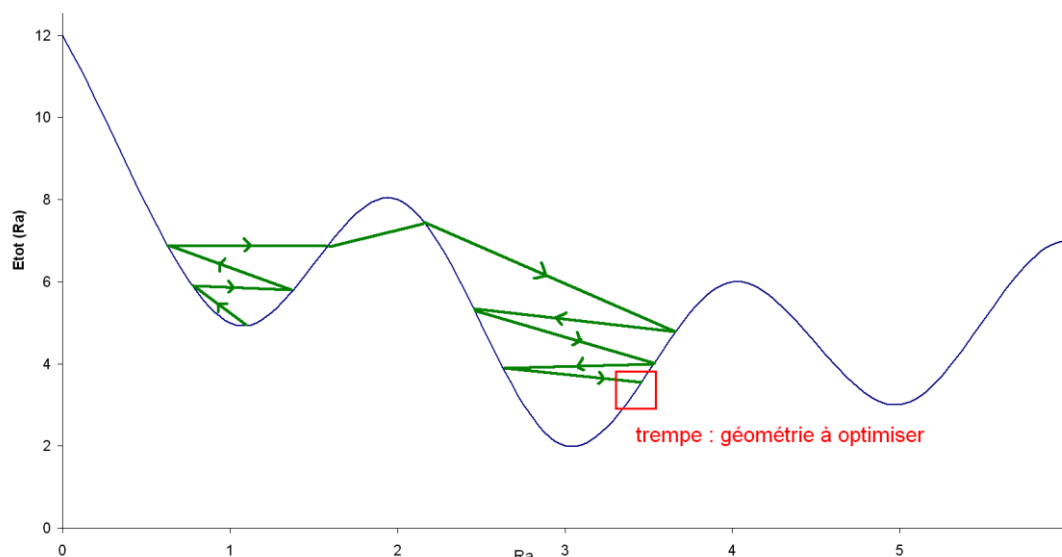


Figure A7 : Principe d'une dynamique moléculaire. Les flèches vertes représentent les différents pas de la dynamique.

Les forces qui s'appliquent sur les atomes sont calculées – soit de manière quantique, comme pour l'optimisation de géométrie, soit en utilisant des champs de force – puis les atomes déplacés en intégrant les lois de Newton, le pas de temps considéré étant un paramètre réglé par l'utilisateur. L'énergie totale est calculée pour la nouvelle géométrie. L'opération est ensuite répétée le nombre de fois souhaité, qui correspond à une certaine durée totale (de l'ordre de quelques picosecondes pour ce qui nous concerne).

L'analyse de l'évolution de l'énergie au cours du temps peut permettre de sélectionner un certain nombre de structures d'énergies favorables. Ces structures sont ensuite relaxées par un calcul d'optimisation de géométrie, afin de pouvoir les comparer entre elles. Cette procédure est appelée "trempe", ou "quench" en anglais.

La dynamique moléculaire permet ainsi de sortir d'un puits de potentiel pour explorer d'autres puits proches, ce qui permet par exemple de forcer des changements conformationnels ou des transferts de protons. Il est cependant illusoire de commencer une dynamique moléculaire sur un système non pertinent en espérant explorer l'ensemble des puits de potentiels de la surface.

b- Calculs des fréquences de vibrations

La modélisation moléculaire permet également de calculer les fréquences de vibrations harmoniques des structures optimisées. Un système constitué de N atomes est défini par la position de chacun de ses atomes, décrite par 3 coordonnées spatiales, soit au total $3N$ coordonnées q_i (pour $i = 1$ à $3N$), noté (q_1, \dots, q_{3N}) . Un atome est écarté de sa position optimisée d'un petit déplacement dq_i dans l'une des trois directions de l'espace. L'énergie totale et les forces exercées sur chaque atome sont alors calculées. La force $F_j(q_1, \dots, q_i + dq_i, \dots, q_{3N})$ exercée alors sur la coordonnée j (*i.e.* sur l'atome et la direction de l'espace correspondants à l'indice j) peut alors s'écrire au premier ordre

$$F_j(q_1, \dots, q_i + dq_i, \dots, q_{3N}) = F_j(q_1, \dots, q_i, \dots, q_{3N}) + dq_i \frac{\partial F_j}{\partial q_i}(q_1, \dots, q_i, \dots, q_{3N})$$

Équation A39

Or, par définition, la force exercée sur la coordonnée j est égale à la dérivée de l'énergie totale E selon la coordonnée q_j

$$F_j(q_1, \dots, q_{3N}) = -\frac{\partial E}{\partial q_j}$$

Équation A40

De plus, en principe, dans la structure optimisée (q_1, \dots, q_{3N}) , la force exercée sur chaque atome est nulle. D'où, pour tout j , $F_j(q_1, \dots, q_{3N}) = 0$. On peut alors écrire

$$F_j(q_1, \dots, q_i + dq_i, \dots, q_{3N}) = -dq_i \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\partial E}{\partial q_j} \right) (q_1, \dots, q_i, \dots, q_{3N}) = -dq_i \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}$$

Équation A41

On obtient alors les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux différentes coordonnées du système :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} = - \frac{F_j(q_1, \dots, q_i + dq_i, \dots, q_{3N})}{dq_i} \quad \text{Équation A42}$$

Cette opération est effectuée pour l'ensemble des coordonnées q_i , ce qui permet de reconstituer la matrice Hessienne H

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_{3N}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N} \partial q_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N}^2} \end{pmatrix} \quad \text{Équation A43}$$

La diagonalisation de cette matrice donne accès aux fréquences propres de vibration (qui correspondent aux valeurs propres de la matrice) ainsi qu'aux modes propres associés (qui en sont les vecteurs propres).

En théorie, il suffit d'opérer le déplacement dans un seul sens pour chaque coordonnée. En pratique, pour s'affranchir d'une éventuelle force résiduelle dans l'état optimisé, on effectue un déplacement dans le sens positif (+ dq_i) et négatif (- dq_i) de chaque coordonnée q_i , soit 2 déplacements pour chacune, ce qui fait au total $6N$ déplacements pour le système complet, nécessitant pour chacun un calcul des énergies et des forces exercées sur les atomes. On calcule alors la différence

$$\begin{aligned} & F_j(q_1, \dots, q_i + dq_i, \dots, q_{3N}) - F_j(q_1, \dots, q_i - dq_i, \dots, q_{3N}) \\ &= \left[F_j(q_1, \dots, q_i, \dots, q_{3N}) - dq_i \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right] - \left[F_j(q_1, \dots, q_i, \dots, q_{3N}) + dq_i \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right] \\ &= 2dq_i \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \end{aligned}$$

$$\quad \text{Équation A44}$$

et donc

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} = \frac{F_j(q_1, \dots, q_i + dq_i, \dots, q_{3N}) - F_j(q_1, \dots, q_i - dq_i, \dots, q_{3N})}{2dq_i} \quad \text{Équation A45}$$

Il est également possible de faire plus d'un déplacement dans chaque sens pour plus de précision – au prix d'un plus grand nombre de calculs. Notons par ailleurs que le déplacement

dq_i doit être relativement faible pour que le développement limité évoqué ci-dessus ait un sens, mais raisonnablement élevé afin que les variations énergétiques soient sensibles d'un point de vue numérique.

Enfin, rappelons que ce type de calcul ne permet pas de tenir compte du caractère anharmonique des vibrations moléculaires, une différence significative entre les fréquences calculées et celles observées expérimentalement sont donc à attendre. Une méthode perturbative au second ordre développée par Barone permet de tenir compte de l'anharmonicité des vibreurs à partir d'un calcul *ab initio*,^{17,18} mais elles n'ont pas pu être mises en œuvre à ce jour.

c- Calcul de chemins réactionnels par la méthode N.E.B.

NB : dans ce qui suit, les vecteurs sont notés en **gras** dans le texte.

La méthode NEB (Nudged Elastic Band)¹⁹⁻²² permet de calculer une approche d'un chemin d'énergie minimal (Minimum Energy Path en anglais, abrégé MEP) entre deux minima locaux d'énergie potentielle (*i.e.* deux états stables). Ce chemin d'énergie minimal a la particularité d'être un minimum énergétique dans toutes les directions autres que celles du chemin en question. On peut définir une abscisse curviligne appelée Coordonnée Réactionnelle qui le caractérise en termes géométriques (coordonnées spatiales des atomes du système). Le MEP passe nécessairement par au moins un point selle, qui est un maximum d'énergie le long de ce chemin. Ce point selle est connu sous le nom d'état de transition (et la géométrie associée est nommée complexe activé), et est un élément essentiel de la réaction chimique. La différence d'énergie entre l'état initial et l'état de transition correspond en effet à l'énergie d'activation de la réaction ainsi qu'elle est définie par la relation d'Arrhenius.

La méthode NEB consiste à rechercher un MEP (Figure A8-(a), chemin rouge, pour un système à deux coordonnées q_A et q_B) en l'approchant par une série d'images qui sont optimisées conjointement à partir d'un chemin initial « deviné » - en général issu d'une interpolation entre les états initial et final - (Figure A8-(a), chemin bleu). Le profil énergétique converge donc en principe vers le chemin d'énergie minimale au cours de l'optimisation (Figure A8-(b)).

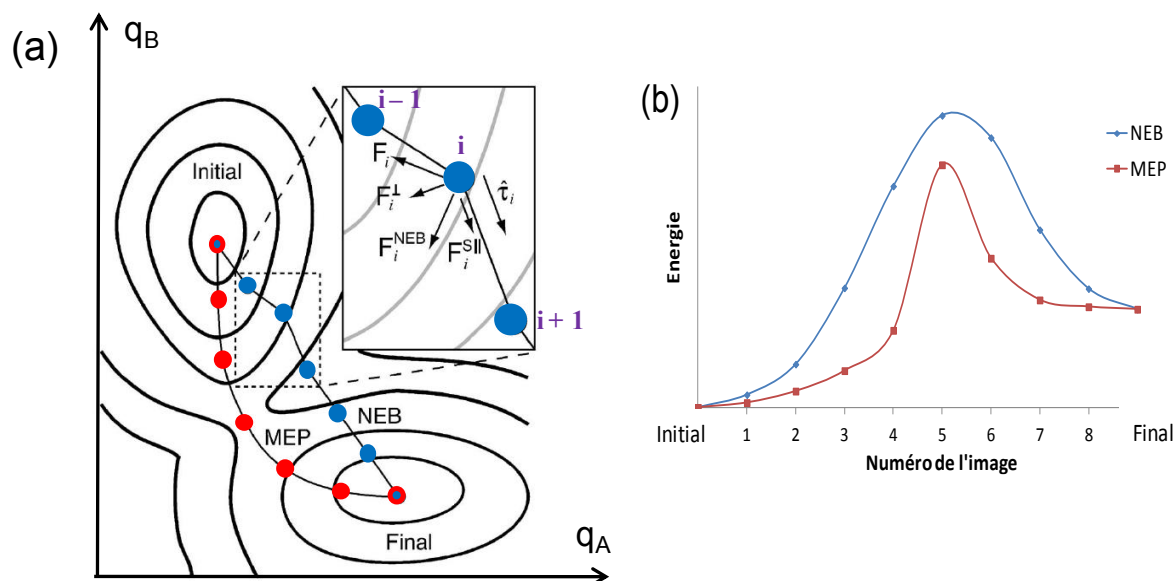


Figure A8 : Schéma de principe de la méthode NEB (a) isosurfaces d'énergie potentielle pour un système à deux coordonnées ; en rouge : le chemin d'énergie minimale (MEP) en bleu, un chemin de type NEB ; dans l'encadré : représentation des forces exercées sur une image ; d'après Henkelman²⁰ (b) profils énergétiques des deux chemins (abscisse : le numéro de chaque image) ; obtenu à partir d'un calcul NEB de déshydratation de l'isopropanol sur alumine γ (100).

Afin d'éviter que les images soient optimisées dans l'état stable le plus proche (donc l'état initial ou l'état final), et pour obtenir une répartition homogène des images le long de la coordonnée réactionnelle, des forces de type force de rappel élastique sont introduites entre les images successives (*i.e.* entre un atome d'une image et ce même atome dans l'image suivante). Les atomes sont relaxés pour chaque image en utilisant non plus la force, notée \mathbf{F}_i , exercée sur chaque image i , due uniquement au gradient d'énergie potentielle, mais une force \mathbf{F}_i^{NEB} définie comme suit (Figure A8-(a), encadré pour la représentation des différentes forces dans un système à deux coordonnées).

On considère un système de N atomes, donc $3N$ coordonnées, et l'on note $\mathbf{R}_i = (q_{i,1}, \dots, q_{i,3N})$ le multiplet décrivant l'image i , d'énergie E_i . On définit par ailleurs le vecteur-unité $\boldsymbol{\tau}_i$ qui caractérise la tangente au chemin NEB pour l'image i :

$$\vec{\tau}_i = \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}|} \quad \text{Équation A46}$$

La force \mathbf{F}_i est par définition

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}E_i = -\sum_j \frac{\partial E_i}{\partial q_{i,j}} \vec{e}_j \quad \text{Équation A47}$$

où les \mathbf{e}_j sont les vecteurs unitaires relatifs aux coordonnées $q_{i,j}$. La force \mathbf{F}_i^{NEB} est la résultante de deux composantes : une composante parallèle au chemin NEB, notée $\mathbf{F}_i^{S\parallel}$, due aux forces de rappel élastique entre les images, et une composante orthogonale au chemin NEB, notée \mathbf{F}_i^\perp , qui résulte de la projection de la force \mathbf{F}_i sur l'hyperplan orthogonal à $\boldsymbol{\tau}_i$. Elles s'expriment de la manière suivante :

$$\vec{F}_i^\perp = \vec{F}_i - (\vec{F}_i \cdot \vec{\tau}_i) \vec{\tau}_i \quad \text{Équation A48}$$

$$\vec{F}_i^{S\parallel} = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|) \vec{\tau}_i \quad \text{Équation A49}$$

où k est la constante de raideur des forces de rappel élastique introduites, et enfin :

$$\vec{F}_i^{NEB} = \vec{F}_i^\perp + \vec{F}_i^{S\parallel} \quad \text{Équation A50}$$

Notons que dans certains algorithmes, la constante de raideur est autorisée à relaxer au même titre que la position des atomes.

Enfin, afin d'approcher au mieux le point selle, qui est un point crucial du chemin réactionnel, il est possible d'employer une méthode NEB modifiée, appelée CI-NEB pour Climbing Image NEB,²³ dans laquelle l'image la plus élevée en énergie – et donc potentiellement la plus proche en termes de coordonnées du complexe activé – ne subit pas de contraintes élastiques de la part des images proches. En revanche, afin de forcer l'image à « monter » en énergie, la composante tangentielle de la force exercée sur cette image (indiquée l) est l'opposé de celle de la force réelle :

$$\vec{F}_l^{NEB} = \vec{F}_l - 2(\vec{F}_l \cdot \vec{\tau}_l) \vec{\tau}_l \quad \text{Équation A51}$$

Ces méthodes seront effectivement employées pour rechercher des chemins réactionnels et isoler des complexes activés et les énergies d'activation associées.

d- Analyse électronique

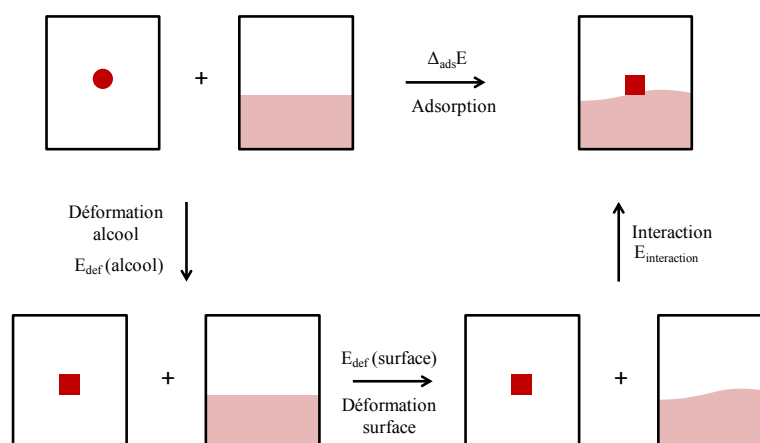


Figure A9 : Schéma de principe des calculs d'analyse électronique présentés dans le manuscrit

Il est possible de réaliser des analyses topologiques de la densité électronique dans l'état fondamental pour évaluer la répartition des électrons dans un modèle, ou visualiser les modifications de densité électronique engendrées par des modifications structurales sur une molécule (ou un fragment de modèle). Dans le cas d'une adsorption, ce type d'analyse peut être réalisé en considérant les éléments suivants. Le phénomène d'adsorption entraîne une modification structurale des deux partenaires impliqués, à savoir l'adsorbant (alcohol) et la surface. L'énergie d'adsorption $\Delta_{ads}E$ se décompose alors en plusieurs contributions (Figure A9) :

- L'énergie de déformation de l'adsorbant $E_{def}(alcohol)$;
- L'énergie de déformation de la surface $E_{def}(surface)$;
- L'énergie d'interaction des deux fragments déformés $E_{interaction}$.

Le calcul des énergies pour chaque modèle – déformé ou non – permet de calculer chacune des contributions à l'énergie d'adsorption. Par ailleurs, le calcul de la densité électronique ρ_{tot} sur le modèle optimisé adsorbé et sur les fragments déformés ($\rho_{alcohol}$ et $\rho_{surface}$) permet d'accéder à la modification de densité électronique engendrée par l'adsorption, en visualisant la quantité $\Delta\rho$ définie comme

$$\Delta\rho = \rho_{tot} - \rho_{surface} - \rho_{alcohol} \quad \text{Équation A52}$$

A3-3- Thermodynamique statistique

Les calculs mentionnés jusqu'à ce point concernent l'état des systèmes à 0 K. Or les réactions qui sont envisagées dans le présent rapport ne peuvent raisonnablement être considérées comme se produisant à 0K. Il est donc nécessaire de tenir compte des effets de température pour obtenir une description en rapport avec la réalité expérimentale.

a- Calcul des enthalpie et entropie molaires des systèmes

Le potentiel thermodynamique pour une transformation à pression et température constante, comme c'est le cas dans les réactions ayant lieu dans les conditions définies en II-1-3-, est l'enthalpie libre G. Elle s'exprime en fonction de l'enthalpie H et de l'entropie S du système comme

$$G = H - T \times S \quad \text{Équation A53}$$

On se ramène dans la pratique aux grandeurs molaires (notées X_m dans la suite), qui sont des grandeurs intensives. Elles dépendent toutes explicitement de la température.

L'enthalpie molaire d'un système s'exprime de la manière suivante :

$$H_m = U_m + P \times V_m \quad \text{Équation A54}$$

$$H_m = U_{elec,m} + U_{vib,m} + U_{trans,m} + U_{rot,m} + P V_m \quad \text{Équation A55}$$

où $U_{elec,m}$, $U_{vib,m}$, $U_{trans,m}$, $U_{rot,m}$ et V_m sont respectivement les énergies internes électroniques, vibrationnelles, translationnelles, rotationnelles molaires et le volume molaire. On considère que le volume molaire pour une espèce chimique en phase adsorbée est nul, ce qui revient à assimiler H_m et U_m dans ce cas. Le premier terme est le résultat du calcul DFT décrit ci-dessus, les autres termes énergétiques peuvent être calculés en utilisant des résultats issus de la thermodynamique statistique.

- La composante vibrationnelle s'obtient en connaissant l'ensemble des nombres d'ondes propres de vibration ν_i d'un système (accessibles par un calcul de fréquences de vibration décrit en A3-2-b-) grâce à la formule :

$$U_{vib,m}(T) = N_A \left[\sum_i \frac{1}{2} h\nu_i + \sum_i \frac{h\nu_i \times \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)} \right] \quad \text{Équation A56}$$

où h est la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue. Le premier terme de $U_{vib,m}$ correspond à l'énergie vibrationnelle à 0K du système et est appelé « Energie de Point Zéro », ou « Zero Point Energy » en anglais, abrégé ZPE par la suite.

- Les composantes rotationnelles et translationnelles de l'énergie interne ont une expression analytique dans le cas des gaz parfaits :

$$U_{trans,m}(T) = U_{rot,m}(T) = \frac{3}{2} N_A kT \quad \text{Équation A57}$$

- Dans le cas d'une molécule adsorbée sur une surface, les composantes translationnelles et rotationnelles ne peuvent être définies de la même manière que pour un gaz parfait. Des phénomènes de diffusion de surface qu'il est difficile de modéliser simplement peuvent avoir lieu, par exemple. En première approximation, on considère dans ce qui suit que les modes de translation et de rotation sont convertis en modes de vibration, et les composantes de l'enthalpie associée (ainsi que celles de l'entropie) sont comprises dans la composante vibrationnelle. De plus, on considère pour un tel composé que la composante PV_m de l'enthalpie est négligeable devant la composante énergétique, si bien qu'on prendra $H_m \approx U_m$.

De la même manière, l'entropie molaire d'un composé s'écrit comme suit :

$$S_m = S_{vib,m} + S_{trans,m} + S_{rot,m} \quad \text{Équation A58}$$

où $S_{vib,m}$, $S_{trans,m}$ et $S_{rot,m}$ sont respectivement les entropies molaires vibrationnelles, translationnelles et rotationnelles. Là encore, la thermodynamique statistique permet de calculer ces composantes :

- A partir des fréquences propres de vibration pour la composante vibrationnelle

$$S_{vib,m}(T) = N_A k \left[\sum_i \frac{\frac{h\nu_i}{k_B T} \times \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)} - \sum_i \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)\right) \right] \quad \text{Équation A59}$$

- Pour les composantes rotationnelle et translationnelle, dans le cas d'un gaz parfait, on utilise les formules suivantes :

$$S_{trans,m}(T) = N k_B \left(\frac{5}{2} \ln(T) - \ln(P) + \frac{5}{2} \ln(M) - 1,165 \right) \quad \text{Équation A60}$$

où P est la pression partielle du gaz en question, M sa masse molaire (formule de Sackur-Tetrode)²⁴⁻²⁶, et

$$S_{rot,m}(T) = N k_b \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{A_e \times B_e \times C_e} \right] \quad \text{Équation A61}$$

où A_e , B_e et C_e sont les constantes rotationnelles de la molécule, et σ son nombre de symétrie.

- Là encore, pour une molécule en phase adsorbée, on considère dans ce qui suit que rotations et translations sont converties en modes propres de vibrations, la composante vibrationnelle décrivant alors seule l'entropie molaire d'un système.

Si l'on considère une réaction chimique quelconque $\sum a_i A_i = 0$, avec a_i le coefficient stœchiométrique algébrique du composé A_i , on définit respectivement les enthalpie, entropie et enthalpie libre standard de réaction à la température T :

$$\Delta_r H^o(T) = \sum_i a_i H_{i,m}^o(T) \quad \text{Équation A62}$$

$$\Delta_r S^o(T) = \sum_i a_i S_{i,m}^o(T) \quad \text{Équation A63}$$

$$\Delta_r G^o(T) = \sum_i a_i G_{i,m}^o(T) = \sum_i a_i [H_{i,m}^o(T) - T S_{i,m}^o(T)] \quad \text{Équation A64}$$

où les $X_{i,m}^0(T)$ sont les grandeurs molaires du composé i pris dans son état standard à la température T (en général, pour un composé en phase gazeuse, sa pression partielle égale à 1 bar).

Note : le site <http://www.colby.edu/chemistry/PCChem/scripts/ABC.html>²⁷ permet de calculer les composantes translationnelle et rotationnelle de l'entropie d'un composé en phase gazeuse. Il a été employé dans ce projet pour certains calculs.

b- Théorie de l'état de transition

La détermination de constantes de vitesses d'un acte élémentaire ne se résume pas non plus au seul calcul de l'énergie d'activation à 0K. Si l'on se place dans le cadre de la théorie d'Eyring, alors l'état initial A d'une réaction donnée est considéré comme étant à l'équilibre thermodynamique avec l'état de transition $[ET]^\ddagger$ associé, qui se décompose en produit B :



La constante de vitesse k (en s^{-1}) vaut alors :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{N_A k_B T}\right) \quad \text{Équation A65}$$

où $\Delta_r G^\ddagger$ est appelée enthalpie libre d'activation, et correspond à l'enthalpie libre standard de la réaction de formation du complexe activé à partir des réactifs. Dans le cas d'un acte élémentaire d'ordre global n , l'expression générale de la constante de vitesse fait intervenir une concentration de référence c_0 (qui peut être remplacée par une pression de référence P_0 dans le cas d'une réaction en phase gazeuse) :

$$k = \frac{k_B T}{h c_0^{n-1}} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{N_A k_B T}\right) \quad \text{Équation A66}$$

Pour un modèle d'état de transition obtenu par un calcul de type NEB par exemple (cf. A3-2-c-), on peut calculer les enthalpie et entropie molaires de la même manière que ce qui a été décrit ci-dessus, à ceci près que la fréquence imaginaire – relative au fait qu'il s'agit non plus d'un minimum énergétique mais d'un point selle – doit être éliminée avant de réaliser les sommations idoines. Il est ensuite possible de calculer $\Delta_r H^\ddagger$, $\Delta_r S^\ddagger$ et $\Delta_r G^\ddagger$ de la même façon que les grandeurs standard de réaction (Équation A62 à Équation A66).

A4- Réactivité des aluminés delta et thêta

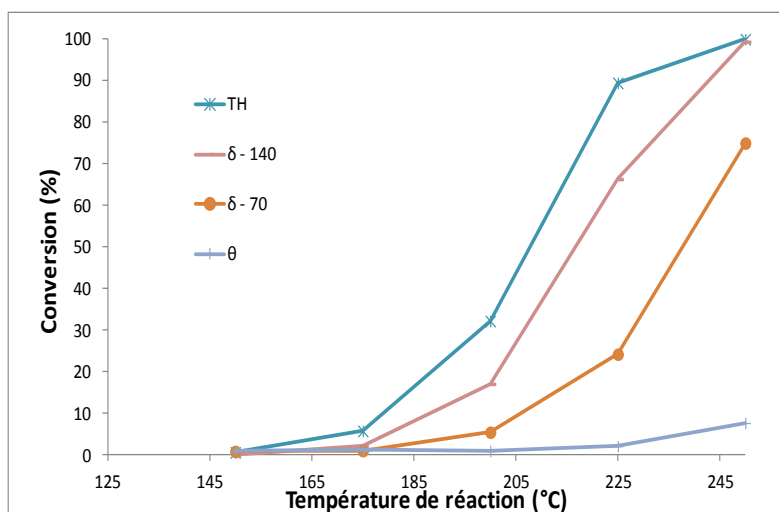


Figure A10 : Conversion de l'alumine gamma (TH) à $145 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, d'une alumine delta à $140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, d'une alumine delta à $70 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et d'une alumine thêta ($65 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

A5- ATD-ATG

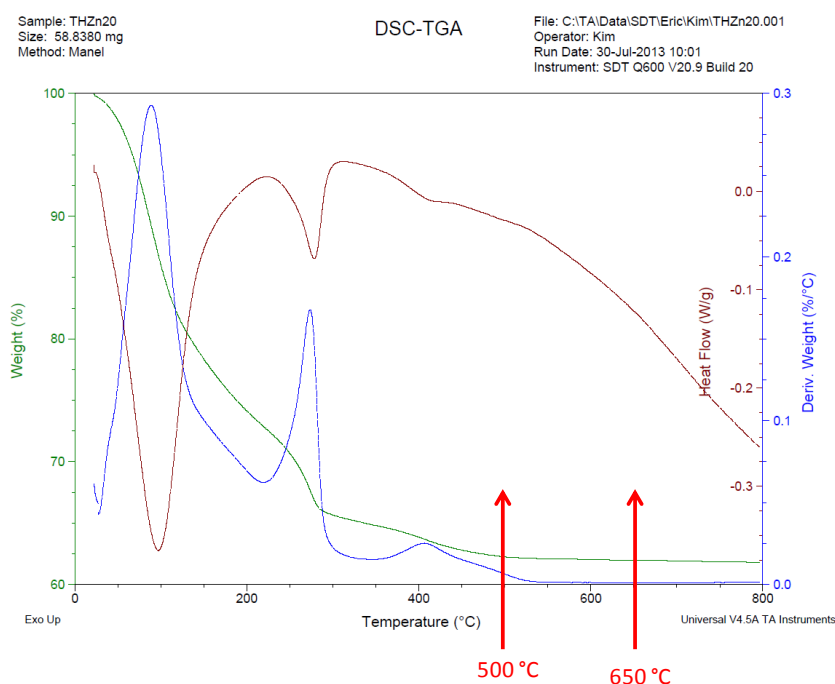


Figure A11 : Analyse thermo-gravimétrique de l'échantillon THZn20. A 500°C comme à 650°C, les précurseurs sont entièrement décomposés – le résidu à 500 °C n'est pas significatif, dans la mesure où l'ATD-ATG est une mesure dynamique tandis que la calcination est statique, et dure 5 heures.

A6- Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

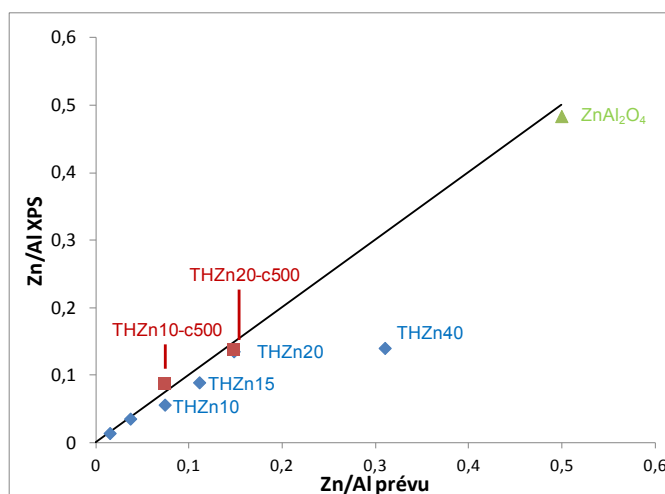


Figure A12 : Comparaison du rapport Zn/Al prévu sous l'hypothèse d'une répartition homogène du zinc dans l'alumine et mesuré par XPS. La droite matérialise l'adéquation entre les deux valeurs (à la calibration près). On note qu'aux fortes teneurs en zinc, le rapport Zn/Al mesuré diffère notablement de la droite. Ce fait semble indiquer qu'une partie des atomes de zinc se trouvent en dessous de la surface de quelques nanomètres, ce qui est cohérent avec l'apparition pour ces teneurs en zinc de grosses particules de ZnO ($d \approx 25$ nm) mises en évidence par DRX. La calcination à une température moindre (500°C) ne modifie pas fondamentalement la quantification par XPS aux fortes teneurs. Des expériences complémentaires doivent être menées pour pouvoir se prononcer quant aux plus faibles teneurs.

A7- Spectroscopie infrarouge

A7-1- Etalonnage FTIR en transmission

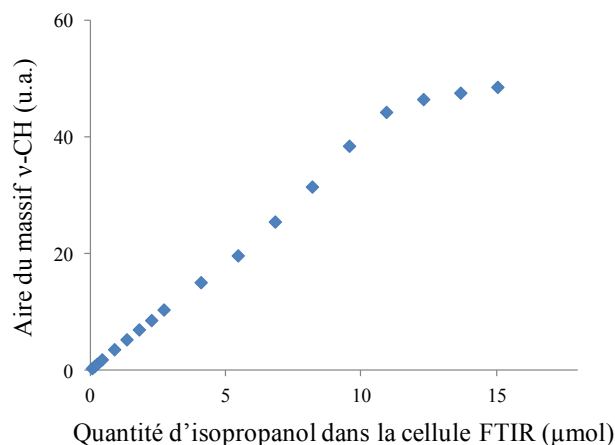


Figure A13 : aire du massif des bandes de vibration d'élongation C-H vs. la quantité d'alcool introduite dans la cellule FTIR. La portion droite (avant environ 10 μmol) peut être considérée comme une droite d'étalonnage pour évaluer la quantité d'alcool adsorbée à partir de l'aire du massif v-CH, en supposant que tout l'alcool introduit dans la cellule est adsorbé sur l'échantillon.

A7-2- Spectres DRIFTS de la surface de l'alumine γ

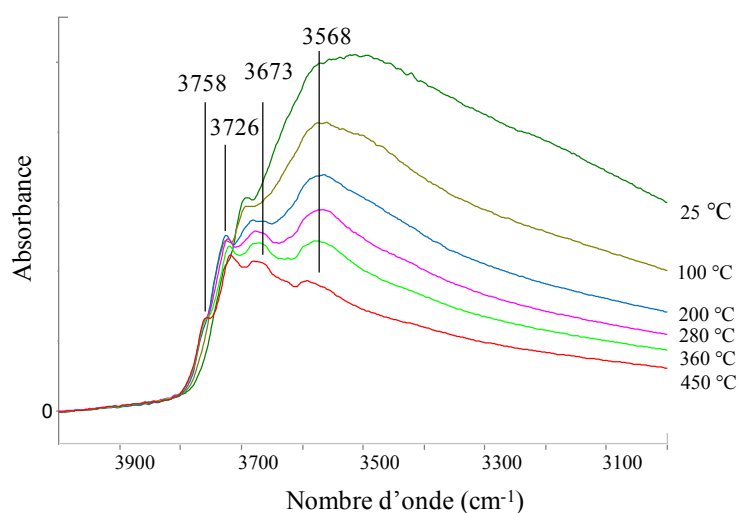


Figure A14 : Spectres DRIFTS absolus de l'alumine gamma au cours du prétraitement (la température à laquelle est pris le spectre est indiquée à droite). La température a principalement pour effet de réduire l'intensité de la bande très large vers 3300 cm^{-1} qui correspond au réseau de liaison hydrogène qui se forme à la surface. Parallèlement, les bandes à 3568 et 3673 cm^{-1} voient leur intensité réduite, tandis que les bandes à 3758 et 3726 cm^{-1} restent d'intensité globalement constante au cours du traitement thermique.

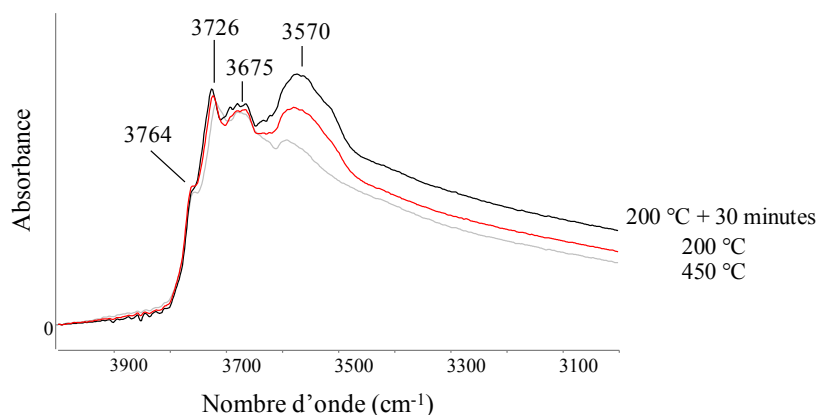


Figure A15 : Spectres DRIFTS absolus du retour à la température de réaction (200 °C) de l'alumine gamma après le prétraitement à 450 °C. Les bandes à 3764, 3726 et 3675 cm^{-1} sont peu modifiées, en revanche, la bande à 3570 cm^{-1} augmente en intensité. Cet effet est exacerbé par un plateau sous flux de diazote d'une demi-heure environ (juste avant la réaction). On peut proposer que la surface se réhydrate partiellement, l'adsorption de l'eau sur la surface dans cet état d'hydratation engendrant des groupements dont la fréquence de résonance apparaît vers 3570 cm^{-1} .

A7-3- Spectres infrarouge de l'isopropanol adsorbé (transmission)

a- Sur alumine γ

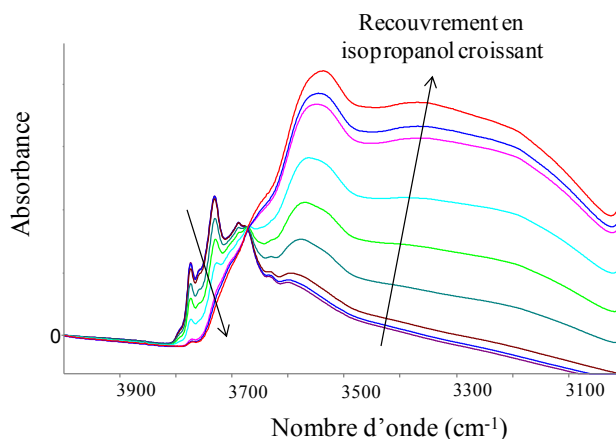


Figure A16 : Spectres absolus FTIR de l'adsorption d'isopropanol sur l'alumine gamma. Le recouvrement en isopropanol augmente de 0 à la valeur à saturation (soit 4,5 $\mu\text{mol.m}^{-2}$). Le massif des bandes de vibration d'élongation O-H se déforme jusqu'à disparition quasi totale des bandes de plus haut nombre d'onde (3770 et 3720 cm^{-1}). Parallèlement, une bande large autour de 3550 cm^{-1} et un massif très large autour de 3300 cm^{-1} apparaissent. L'ensemble de ces spectres semble présenter un point isobestique à 3660 cm^{-1} , ce qui traduit en règle générale deux espèces en interconversion. Les flèches indiquent l'évolution des spectres de part et d'autre du point isobestique lorsque le recouvrement augmente.

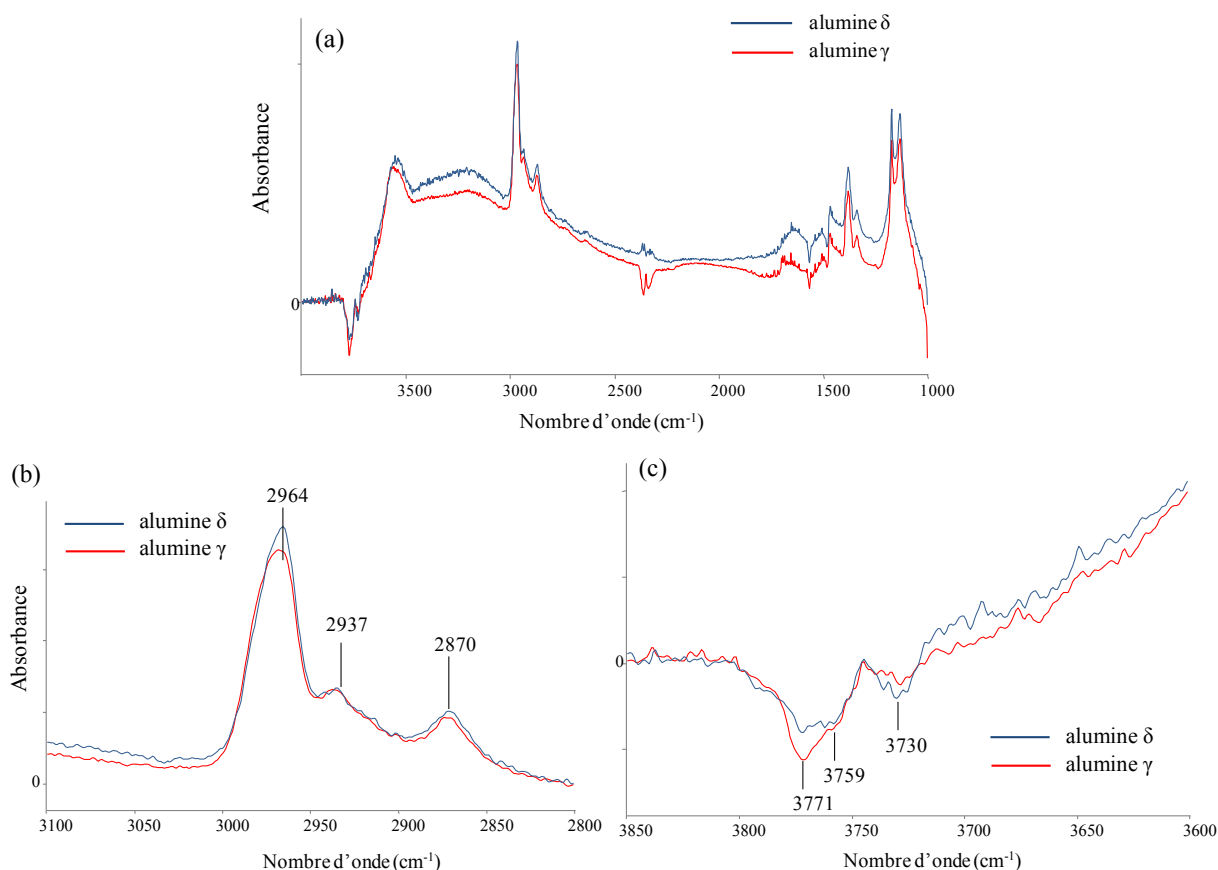
b- Sur alumine δ 

Figure A17 : Spectres FTIR transmission en différence de l'adsorption du premier incrément d'isopropanol (faible recouvrement $\approx 0,03 \mu\text{mol.m}^{-2}$) sur les aluminas γ (rouge) et δ (bleu). (a) spectre étendu (b) zoom sur la zone des bandes d'élongation CH (c) zoom sur la zones des bandes d'élongation OH.

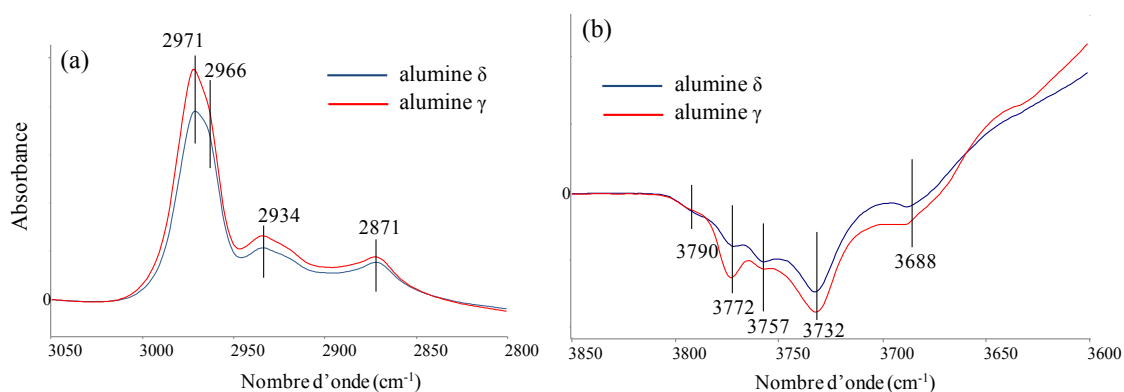


Figure A18 : Spectres FTIR transmission en différence de l'adsorption de l'isopropanol à fort recouvrement ($\approx 4,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$) sur les aluminas γ (rouge) et δ (bleu) (a) zoom sur la zone des bandes d'élongation CH (b) zoom sur la zones des bandes d'élongation OH.

A faible et à fort recouvrement, les mêmes observations sont faites sur les aluminas γ et δ .

c- Sur alumine γ dopée au sodium (0,1 % NaNO_3)

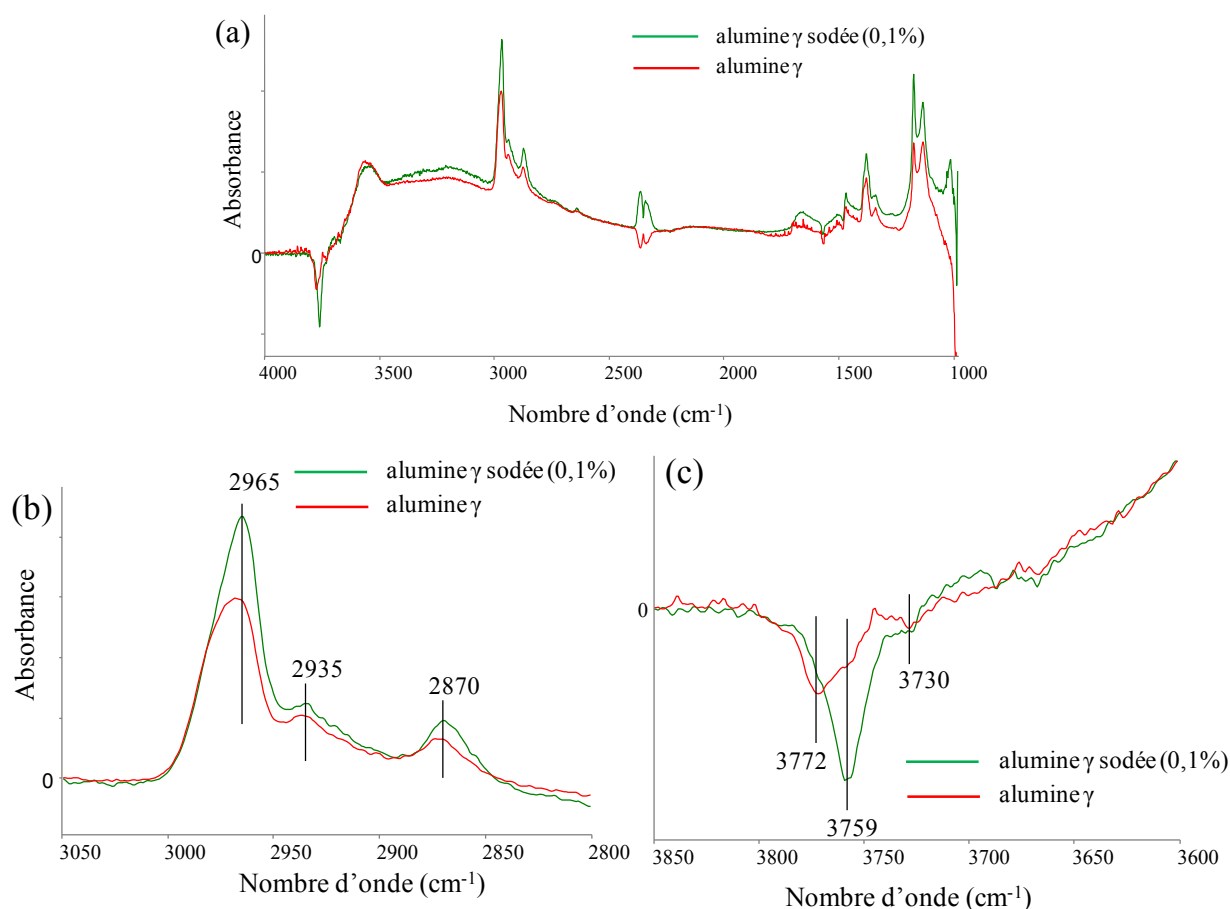


Figure A19 : Spectres FTIR transmission en différence de l'adsorption du premier incrément d'isopropanol (faible recouvrement $\approx 0,03 \mu\text{mol.m}^{-2}$) sur les aluminas γ (rouge) et γ dopée au sodium (précurseur NaNO_3 , 0,1 %, vert). (a) spectre étendu (b) zoom sur la zone des bandes d'élongation CH (c) zoom sur la zones des bandes d'élongation OH.

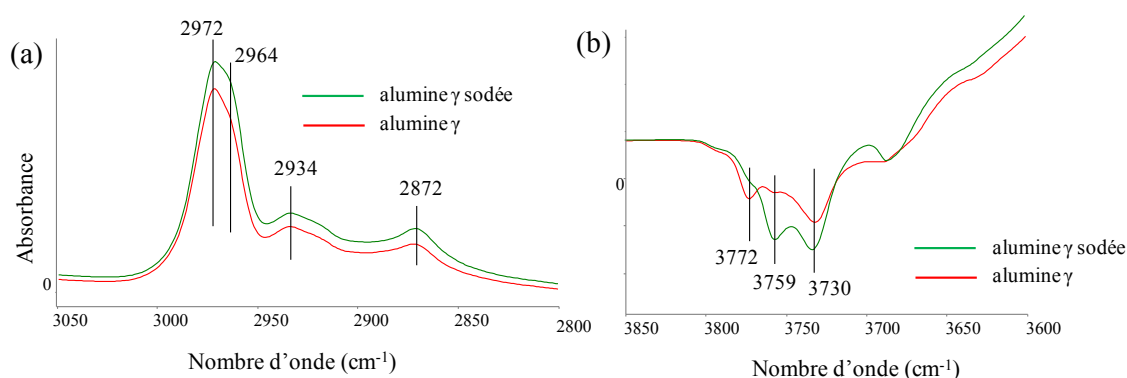


Figure A20 : Spectres FTIR transmission en différence de l'adsorption de l'isopropanol à fort recouvrement ($\approx 4,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$) sur les aluminas γ (rouge) et γ dopée au sodium (précurseur NaNO_3 , 0,1 %, vert) (a) zoom sur la zone des bandes d'élongation CH (b) zoom sur la zones des bandes d'élongation OH.

A8- Analyse des fréquences de vibrations

Nom	Mode	Surface	Angle dièdre $C_\alpha-H_\alpha-O-H$	$\widetilde{\nu}_1$	$\widetilde{\nu}_2$	$\widetilde{\nu}_3$	$\widetilde{\nu}_4$	$\widetilde{\nu}_5$	$\widetilde{\nu}_6$	$\widetilde{\nu}_{C_\alpha H_\alpha}$	$\widetilde{\nu}_{CO}$
<i>i</i> PrOH _(g) C ₁	s.o.	s.o.	63	3051	3041	3033	3021	2943	2930	2887	915
<i>i</i> PrOH _(g) C _s	s.o.	s.o.	178	3047	3045	3025	3013	2928	2924	2967	931
012e	Mol.	100-1	5	3069	3057	3041	3027	2954	2950	2932	933
011d	Mol.	100-1	91	3052	3046	3038	3034	2956	2944	2951	928
0dI4	Mol.	100-d	68	3068	3058	3049	3027	2962	2940	2954	921
0dII1	Mol.	100-d	37	3061	3052	3051	3039	2958	2950	2968	917
112b	Mol.	110-1	50	3072	3045	3043	3037	2961	2953	2992	930
122b	Mol.	110-2	170	3070	3063	3052	3037	2957	2952	3034	916
122f	Mol.	110-2	62	3075	3067	3055	3041	2971	2956	2995	926
123d	Mol.	110-2	124	3055	3046	3035	3032	2943	2941	3008	921
III.6	Mol.	110-d	165	3061	3054	3053	3035	2953	2947	3028	933
141d	Mol.	110-4	159	3055	3048	3044	3031	2952	2943	3008	916
131j	Mol.	110-3	114	3052	3043	3038	3024	2953	2939	2961	916
142c	Alc.	110-4	26	3060	3039	3036	3033	2956	2952	2928	926
012f	Alc.	100-1	8	3049	3044	3035	3016	2947	2934	2895	971
0dI2	Alc.	100-d	17	3043	3042	3034	3004	2939	2922	2907	978
0dII3	Alc.	100-d	99	3033	3031	3018	3015	2931	2s927	2885	984
0dIV3	Alc.	100-d	98	3037	3028	3024	3015	2936	2929	2895	988
123	Alc.	110-2	143	3033	3030	3028	3024	2942	2941	2934	998
131e	Alc.	110-3	59	3035	3027	3024	3012	2932	2918	2781	1011
0dII4	Alc.	100-d	38	3037	3026	3019	3018	2934	2927	2887	989
012g	Alc.	100-1	5	3043	3033	3028	3015	2940	2926	2886	
1dII	Bid.	110-d	s.o.	3054	3049	3035	3026	2966	2957	2932	951
1dIII	Bid.	110-d	s.o.	3047	3041	3025	3017	2941	2935	2923	976

Tableau A1 : Fréquences de vibrations harmoniques d'élongation C–H ($\widetilde{\nu}_1$ à $\widetilde{\nu}_7$) et d'élongation C–O ($\widetilde{\nu}_{CO}$) calculées par DFT pour l'isopropanol adsorbé. mol. : adsorption moléculaire ; alc. : adsorption sous forme d'alcoolate ; bid. : adsorption bidentate. La surface (100) ou (110) est indiquée, ainsi que son état d'hydratation (d : déshydraté ; 1,2,3 ou 4 : surface avec 1 à 4 molécules d'eau pré-adsorbée)

A9- Energetic span concept

Let us consider the following situation:

- B is a reactant that may lead to products P through an activated complex T;
- B is in rapid equilibrium with another species A, and the formation of A from B is poorly activated. A is more stable than B.

We thus define the constants k_1 and K° for the reactions :

$$\begin{array}{ll} \text{B} \rightarrow \text{P} & k_1 = \frac{k_B T}{h} \exp \left(-\frac{\Delta_r G_1^\ddagger}{RT} \right) \\ \text{B} = \text{A} & K^\circ = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) = \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]} \end{array}$$

The situation can be represented on a Gibbs free energy diagram as follow:

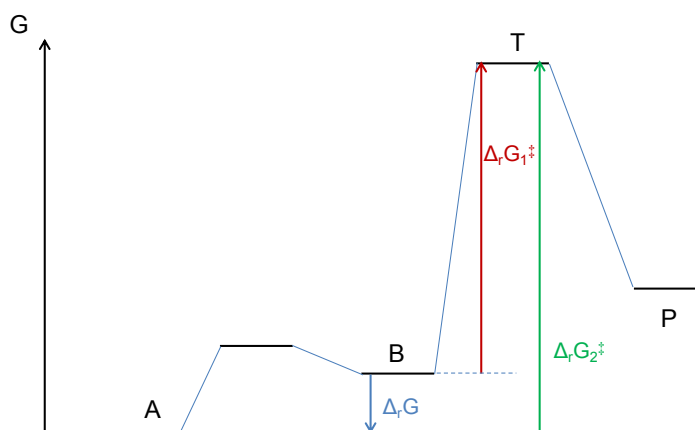


Figure A21

We call C° the total concentration in A and B, such as $[\text{A}] + [\text{B}] = C^\circ$. We express $[\text{A}]$ and $[\text{B}]$ as a function of K° and C° :

$$[\text{A}] = \frac{K^\circ}{1 + K^\circ} C^\circ \quad \text{and} \quad [\text{B}] = \frac{1}{1 + K^\circ} C^\circ$$

If A is more stable than B to the extent that $K^\circ \gg 1$, we simplify those relations:

$$[A] \simeq C^0 \quad \text{and} \quad [B] \simeq \frac{C^0}{K^0}$$

and of course $[A] \gg [B]$. The main consequence of these equations is that the concentration of B strongly depends on the temperature, while the concentration of A does not (at least less than $[B]$). As a result, the reaction rate temperature dependence depends on both on the activation enthalpy $\Delta_r H_1^\ddagger$ and on the standard enthalpy $\Delta_r H^0$:

The reaction rate for the formation of the products P can be expressed as

$$r = k_1[B] \simeq k_1 \frac{C^0}{K^0} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\ddagger}{RT}\right) \frac{C^0}{K^0}$$

The experimental activation enthalpy is determined by plotting $\ln(r/T)$ as a function of $1/T$. Let us calculate this expression (Eyring plot):

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{r}{T}\right) &= \ln\left(\frac{k_1[B]}{T}\right) \simeq \ln\left(\frac{k_B C^0}{h}\right) - \left(\frac{\Delta_r G_1^\ddagger}{RT}\right) - \ln(K^0) \\ \ln\left(\frac{r}{T}\right) &\simeq \ln\left(\frac{k_B C^0}{h}\right) - \left(\frac{\Delta_r G_1^\ddagger}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \\ &= \ln\left(\frac{k_B C^0}{h}\right) + \left(\frac{\Delta_r S_1^\ddagger - \Delta_r S^0}{R}\right) - \left(\frac{\Delta_r H_1^\ddagger - \Delta_r H^0}{RT}\right) \end{aligned}$$

Thus, plotting $\ln(r/T)$ vs. $1/T$ yields a straight line with the slope a

$$a = -\left(\frac{\Delta_r H_1^\ddagger - \Delta_r H^0}{R}\right) = -\left(\frac{\Delta_r H_2^\ddagger}{R}\right)$$

if we define $\Delta_r H_2^\ddagger, \Delta_r S_2^\ddagger, \Delta_r G_2^\ddagger$ and k_2 such as:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_2^\ddagger &= \Delta_r G_1^\ddagger - \Delta_r G^0 \\ \Delta_r H_2^\ddagger &= \Delta_r H_1^\ddagger - \Delta_r H^0 \\ \Delta_r S_2^\ddagger &= \Delta_r S_1^\ddagger - \Delta_r S^0 \\ k_2 &= \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_1}{K^0} \end{aligned}$$

We may rewrite the Eyring plot accordingly:

$$\ln\left(\frac{r}{T}\right) \simeq \ln\left(\frac{k_B C^0}{h}\right) + \left(\frac{\Delta_r S_2^\ddagger}{R}\right) - \left(\frac{\Delta_r H_2^\ddagger}{RT}\right)$$

and the rate expression :

$$r = k_1[B] \simeq k_1 \frac{C^0}{K^0} = k_2 C^0 \simeq k_2[A]$$

which is exactly the rate expression for reaction $A \rightarrow P$.

As a conclusion, in such a case, the temperature dependence of the rate is determined by the enthalpic difference between the transition state T and the most stable species (A), and not between T and the less stable species B - although this latter is likely to be closer in structure to the activation complex than A. This relates to the TOF-determining transition state (TDTS) and the TOF-determining intermediate (TDI) in the energetic span concept.^{28,29} In other word, the rate reflects the population of the possible initial states, and thus the most abundant species is the most relevant as the initial state.

In the case encountered in the manuscript, A is the dissociated state on the Al_{Va} aluminum site of the (100) surface, while B is the associated alcohol. The calculated parameters are

- $\Delta_r H^\circ = -10 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_r S^\circ = 2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $K^\circ = 16.2$

This yield $[A] = 0.94 \text{ C}^\circ$ and $[B] = 0.06 \text{ C}^\circ$. 94 % of the total occupied sites is in the dissociated form while only 6 % remain under the associated form.

For those reasons, we chose to consider the dissociated form as the common initial state for every calculated activation parameter on this site.

A10- Additional transition states structures

In this section, - - - represents a forming bond, while represents a breaking bond.

A10-1- Water displacement

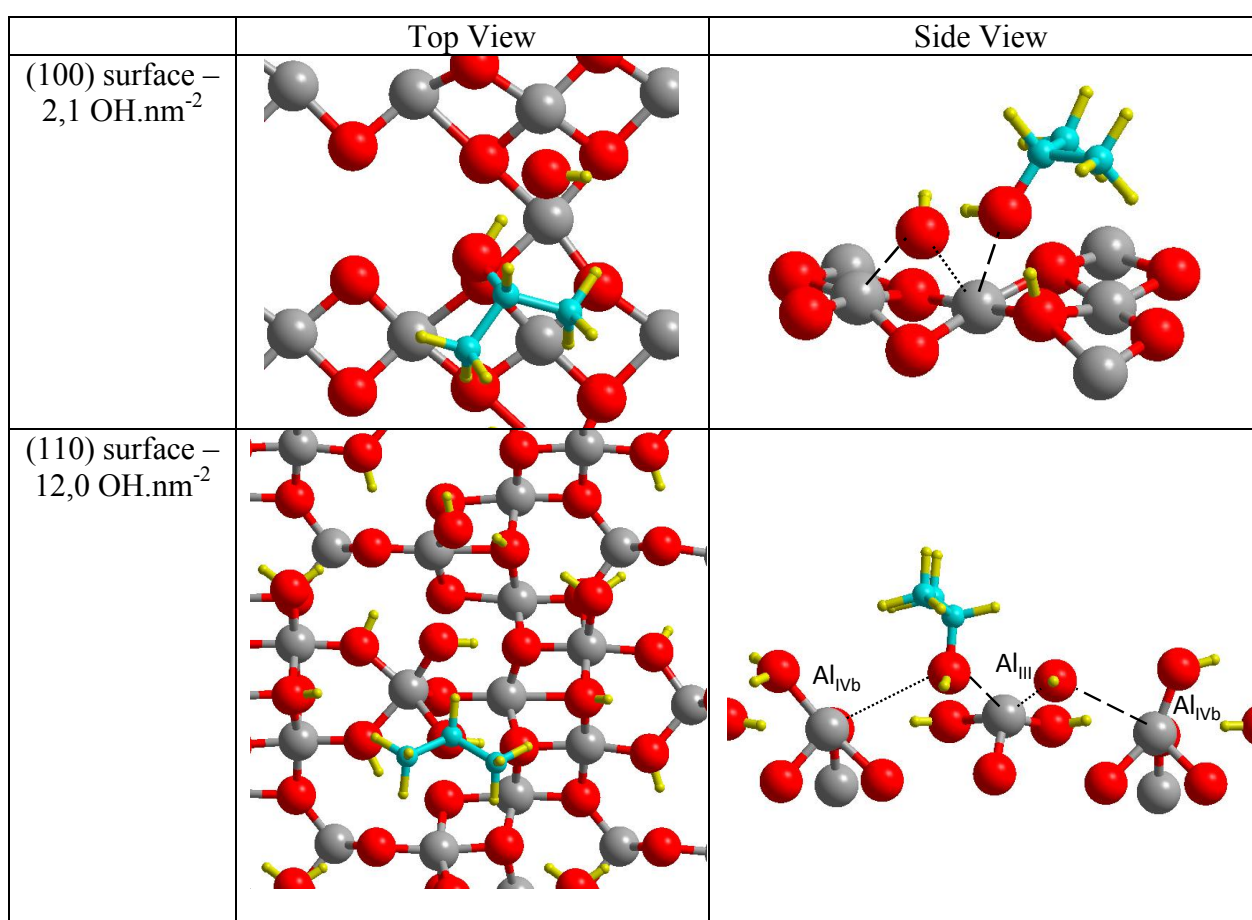
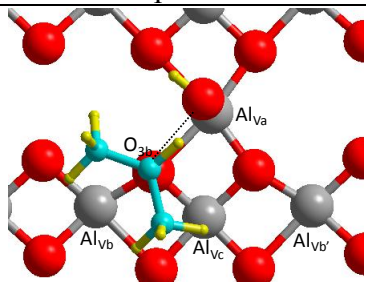
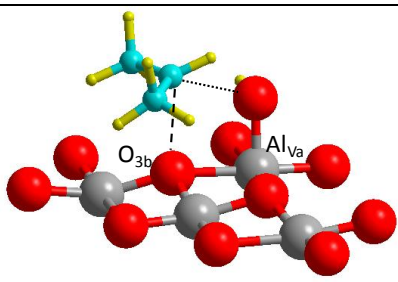
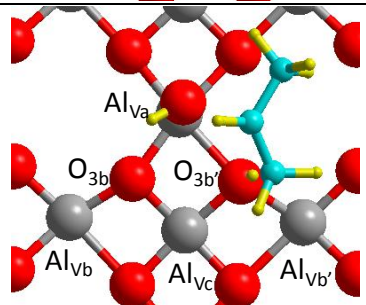
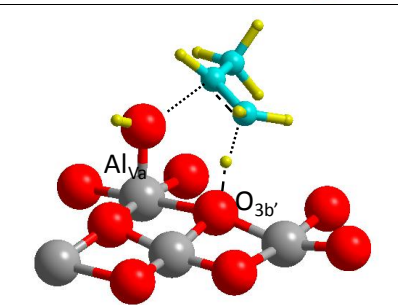
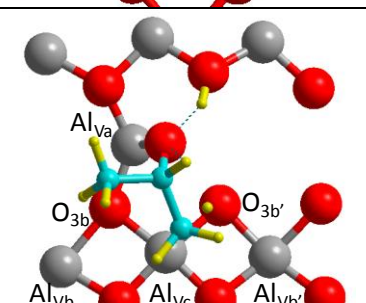
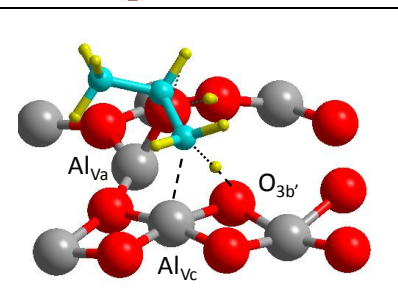
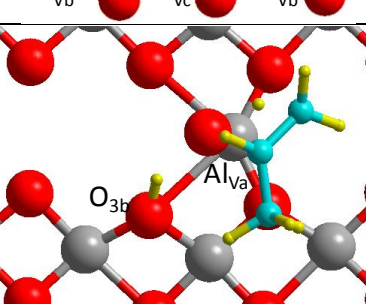
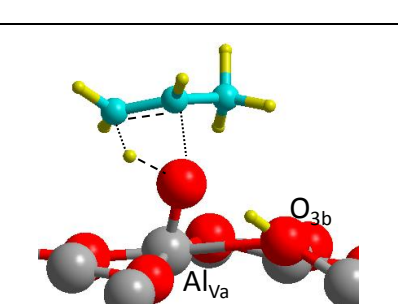
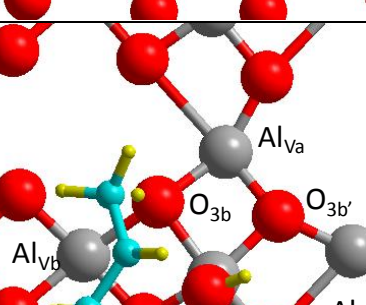
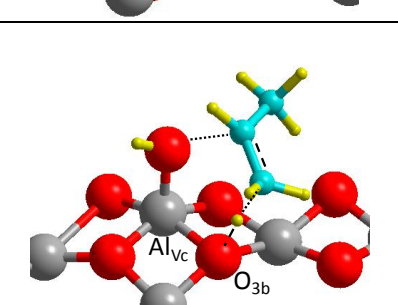


Tableau A2 : Activated complexes optimized for the displacement of adsorbed water by an isopropanol molecule.

A10-2- (100) – propene

	Top View	Side View
AlVa – E1	 The top view shows a propene molecule (yellow and white) interacting with a surface oxygen atom (red) coordinated to AlVa. Other surface atoms AlVb, AlVc, and AlVb' are visible in the hexagonal lattice.	 The side view shows the propene molecule approaching the AlVa site from above, with a dashed line indicating the interaction path between the propene carbon and the AlVa-coordinated oxygen.
AlVa – E2	 The top view shows the propene molecule interacting with a surface oxygen atom (red) coordinated to AlVa. Surface atoms AlVb, AlVc, and AlVb' are also shown.	 The side view shows the propene molecule approaching the AlVa site, with a dashed line indicating the interaction path between the propene carbon and the AlVa-coordinated oxygen.
AlVa – E1cb	 The top view shows the propene molecule interacting with a surface oxygen atom (red) coordinated to AlVa. Surface atoms AlVb, AlVc, and AlVb' are also shown.	 The side view shows the propene molecule approaching the AlVa site, with a dashed line indicating the interaction path between the propene carbon and the AlVa-coordinated oxygen.
AlVa – E2 _{intra}	 The top view shows the propene molecule interacting with a surface oxygen atom (red) coordinated to AlVa. Surface atoms AlVb, AlVc, and AlVb' are also shown.	 The side view shows the propene molecule approaching the AlVa site, with a dashed line indicating the interaction path between the propene carbon and the AlVa-coordinated oxygen.
AlVc – E2	 The top view shows the propene molecule interacting with a surface oxygen atom (red) coordinated to AlVc. Surface atoms AlVa, AlVb, and AlVb' are also shown.	 The side view shows the propene molecule approaching the AlVc site, with a dashed line indicating the interaction path between the propene carbon and the AlVc-coordinated oxygen.

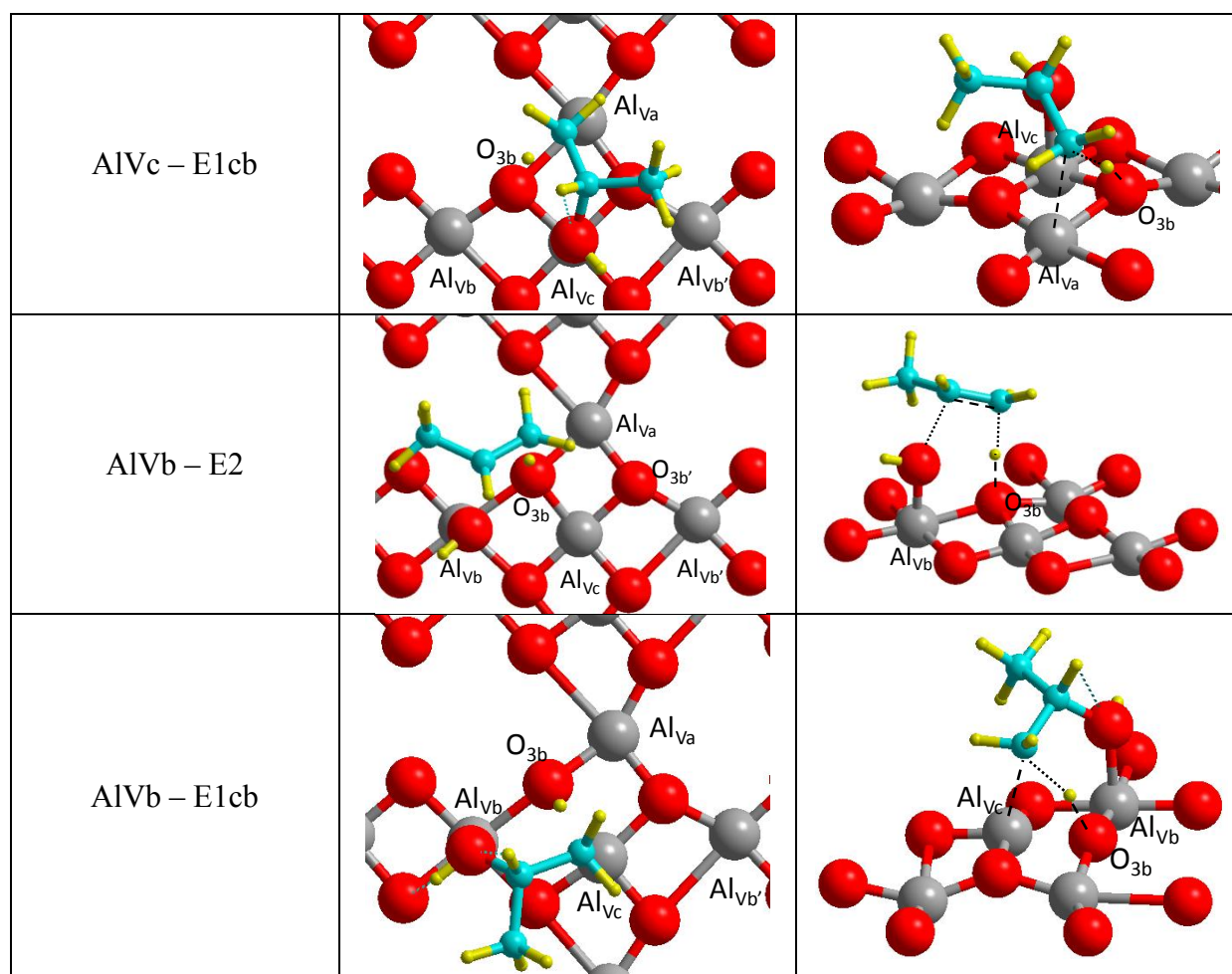
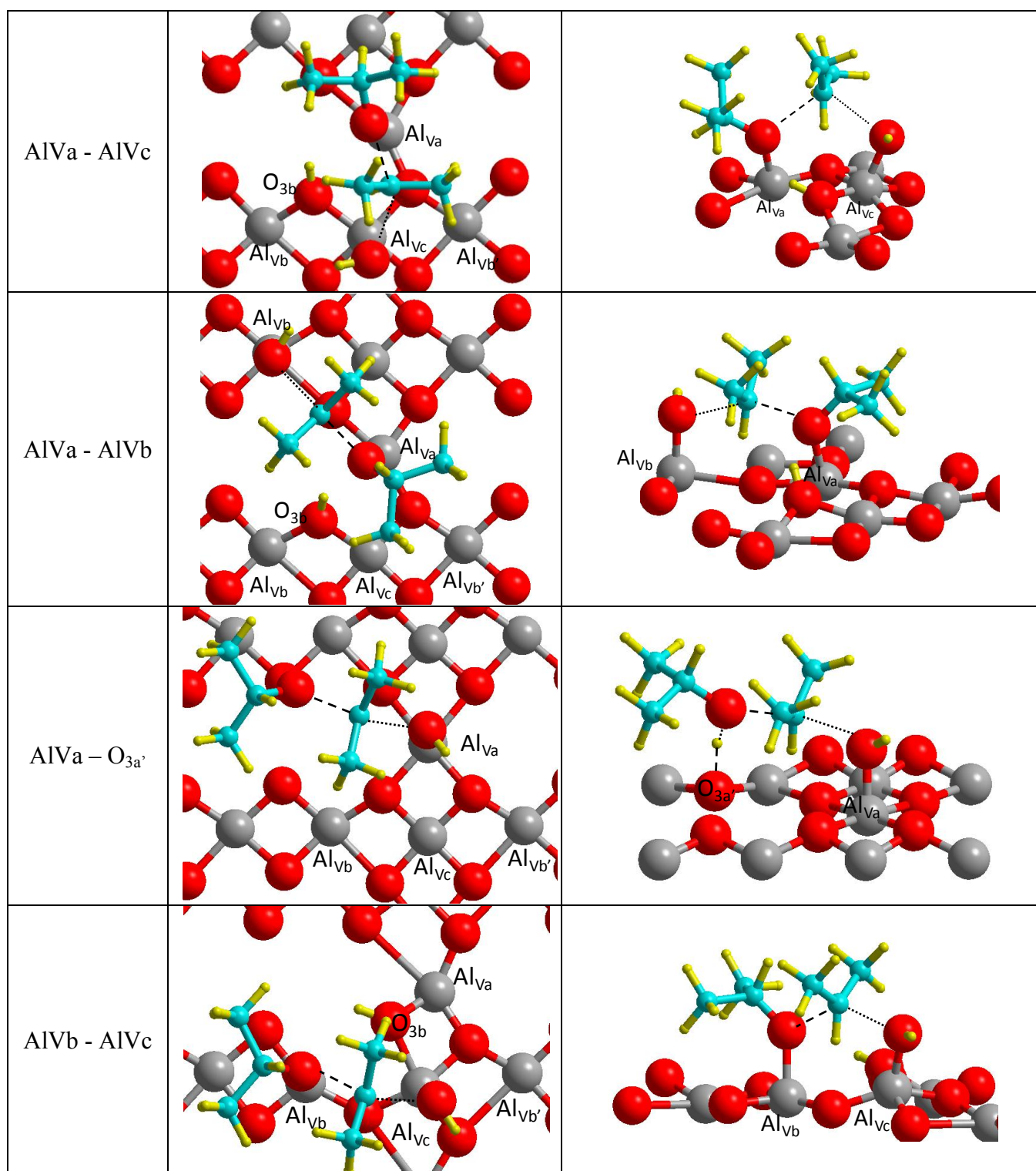


Figure A22 : Activated complexes for the formation of propene on the (100) dehydrated surface

A10-3- (100) – Ether

	Top View	Side View
--	----------	-----------



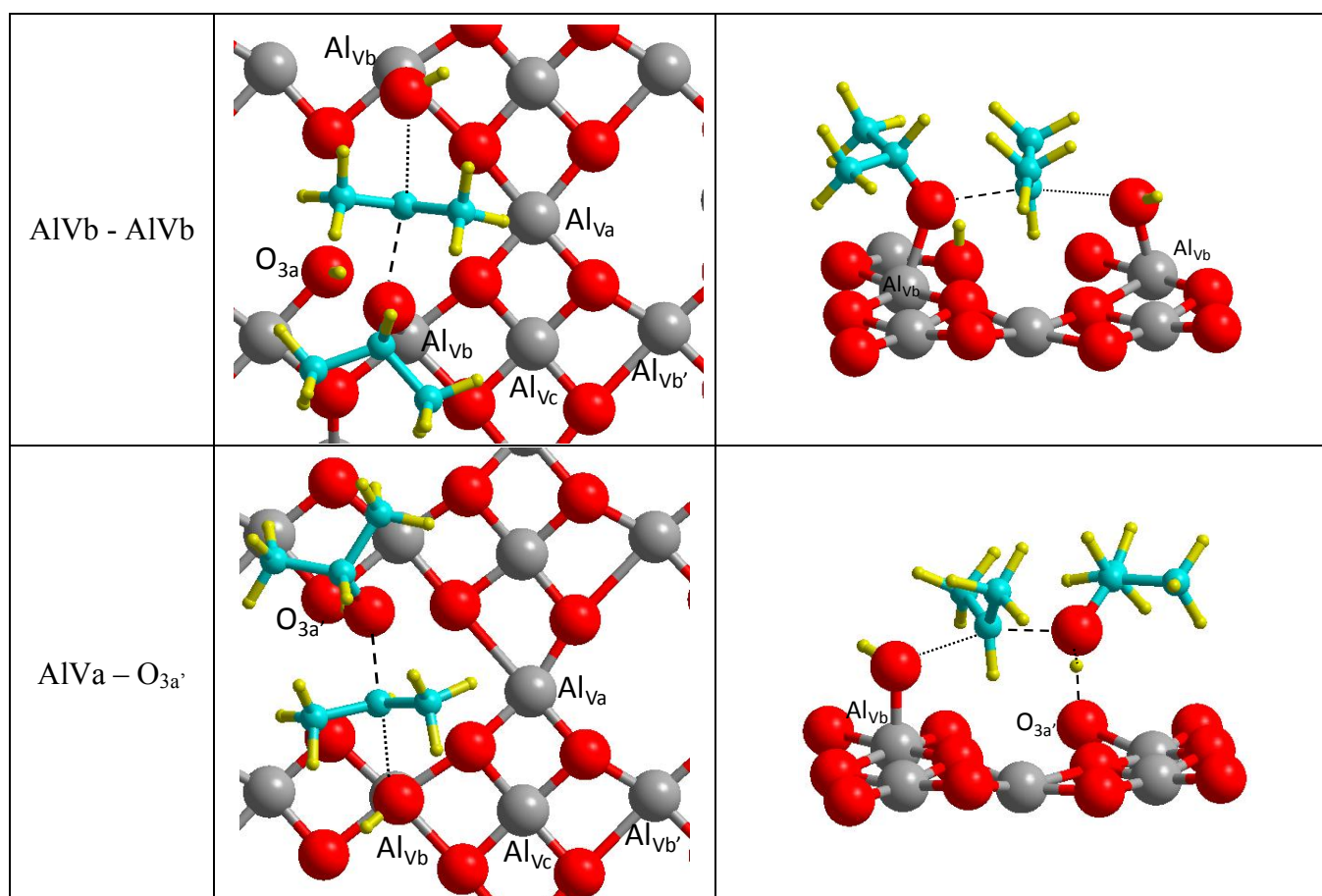


Figure A23 : Activated complexes for the formation of diisopropylether on the (100) dehydrated surface

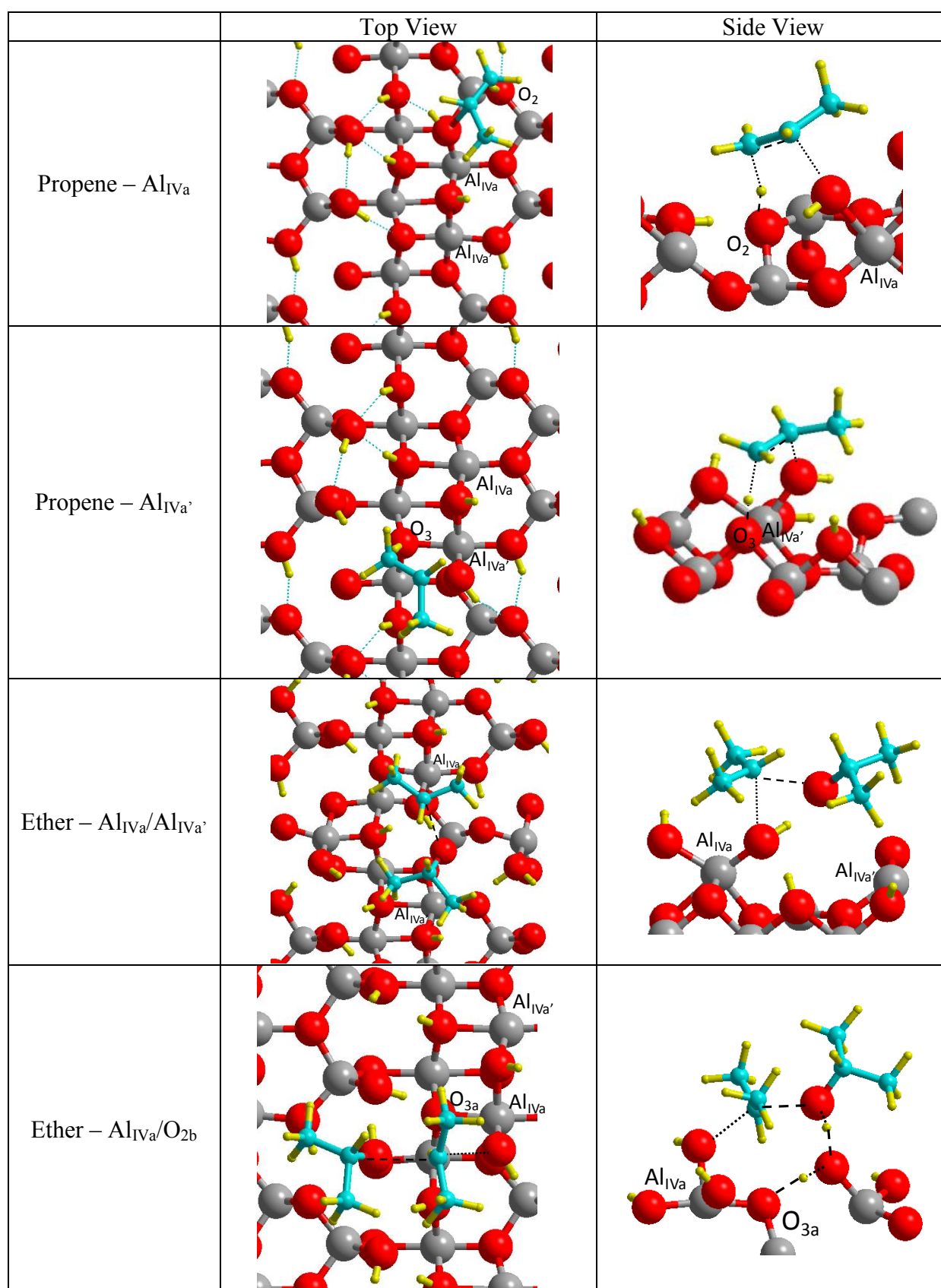
A10-4- (110) – Propene and Ether

Figure A24 : Activated complexes for the formation of diisopropylether and propene on the (110) hydrated surface (8.9 OH.nm⁻²)

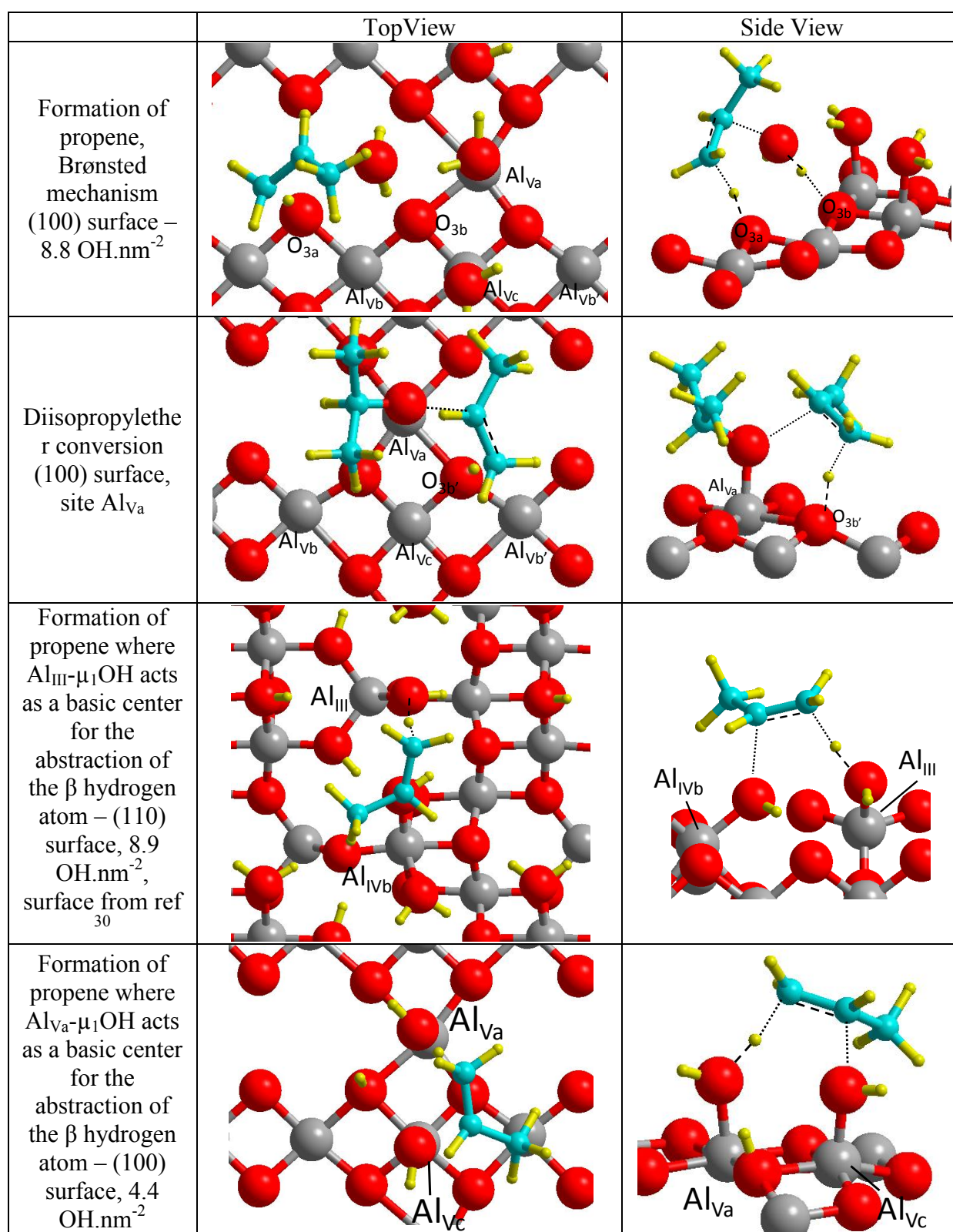
A10-5- Miscellaneous

Figure A25 : Miscellaneous activated complexes

A10-6- Activated complex in the presence of a coadsorbed ($\text{Na}^+.\text{OH}^-$) or H_2O species

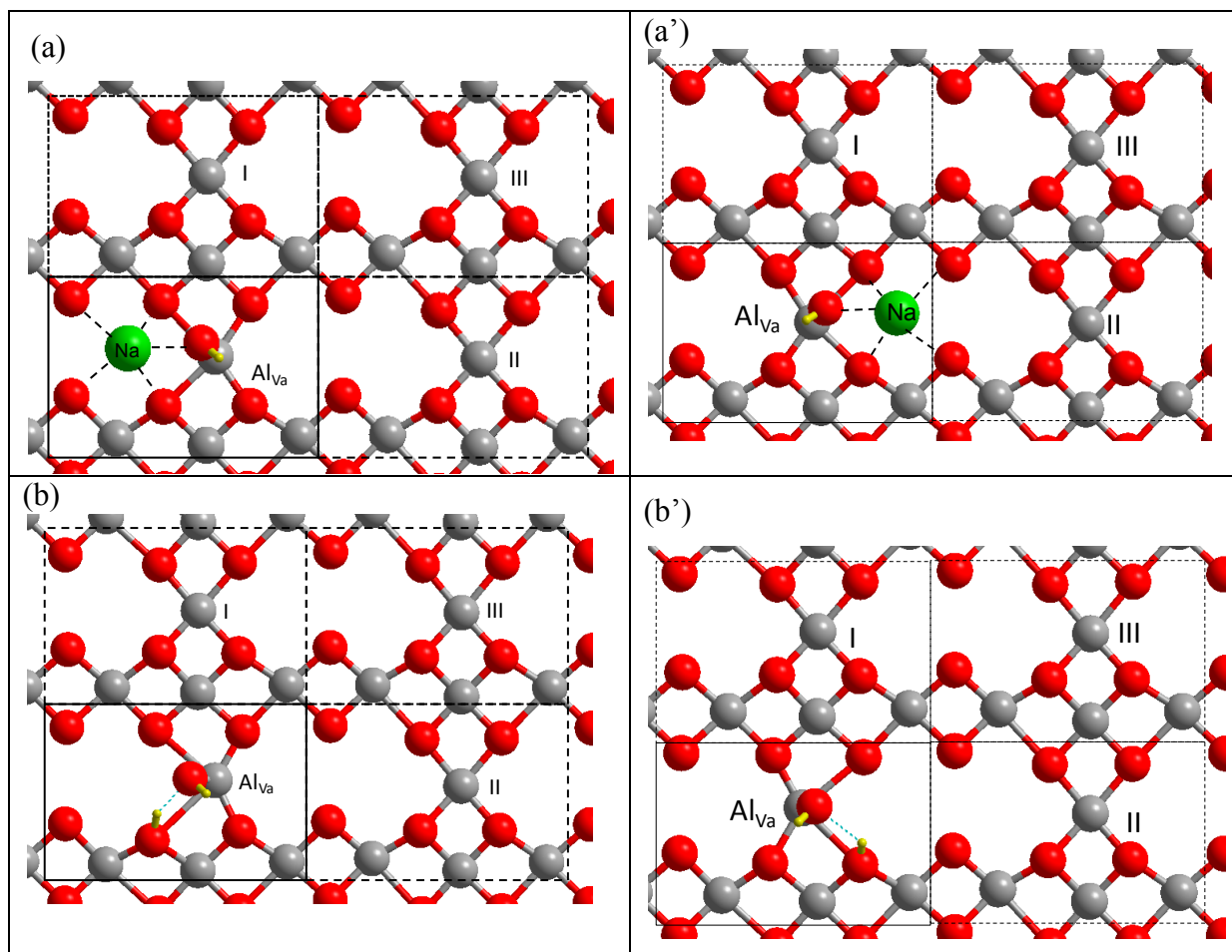


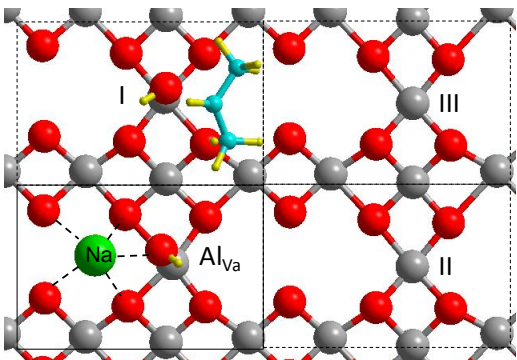
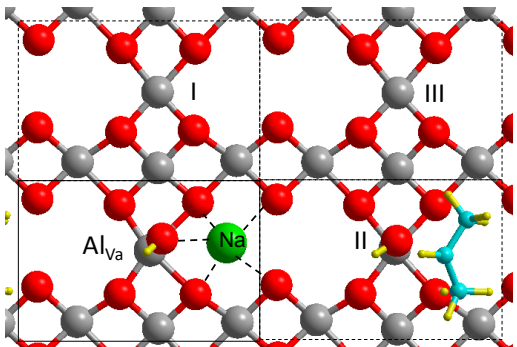
Figure A26 : (100) termination with adsorbed molecule (a) and (a') NaOH ; (b) and (b') H_2O .

Remarks:

- (a) and (a') have symmetrical structures and identical energies,
- (b) and (b') have symmetrical structures and identical energies.

Table A3 : Adsorption enthalpies and activation parameters for the formation of propene on the Al_{Va} site of the (100) terminations with NaOH or H_2O co-adsorbed molecules.

Coadsorbed molecule	Site	Adsorption		Reactivity	
		Mode	$\Delta_{ads}H^\circ$	Δ_rH^\ddagger	Δ_rS^\ddagger
None	-	Dissociated	-121	125	-8
Na^+, OH^-	I	Associated	-111	120	-16
	II	Dissociated	-119	125	4
	III	Dissociated	-120	126	9
H_2O	I	Associated	-110	123	-16
	II	Associated	-112	120	-15
	III	Dissociated	-121	120	-9

Co-adsorbed molecule	Site	Activated complex
(Na^+, OH^-)	I	
	II*	

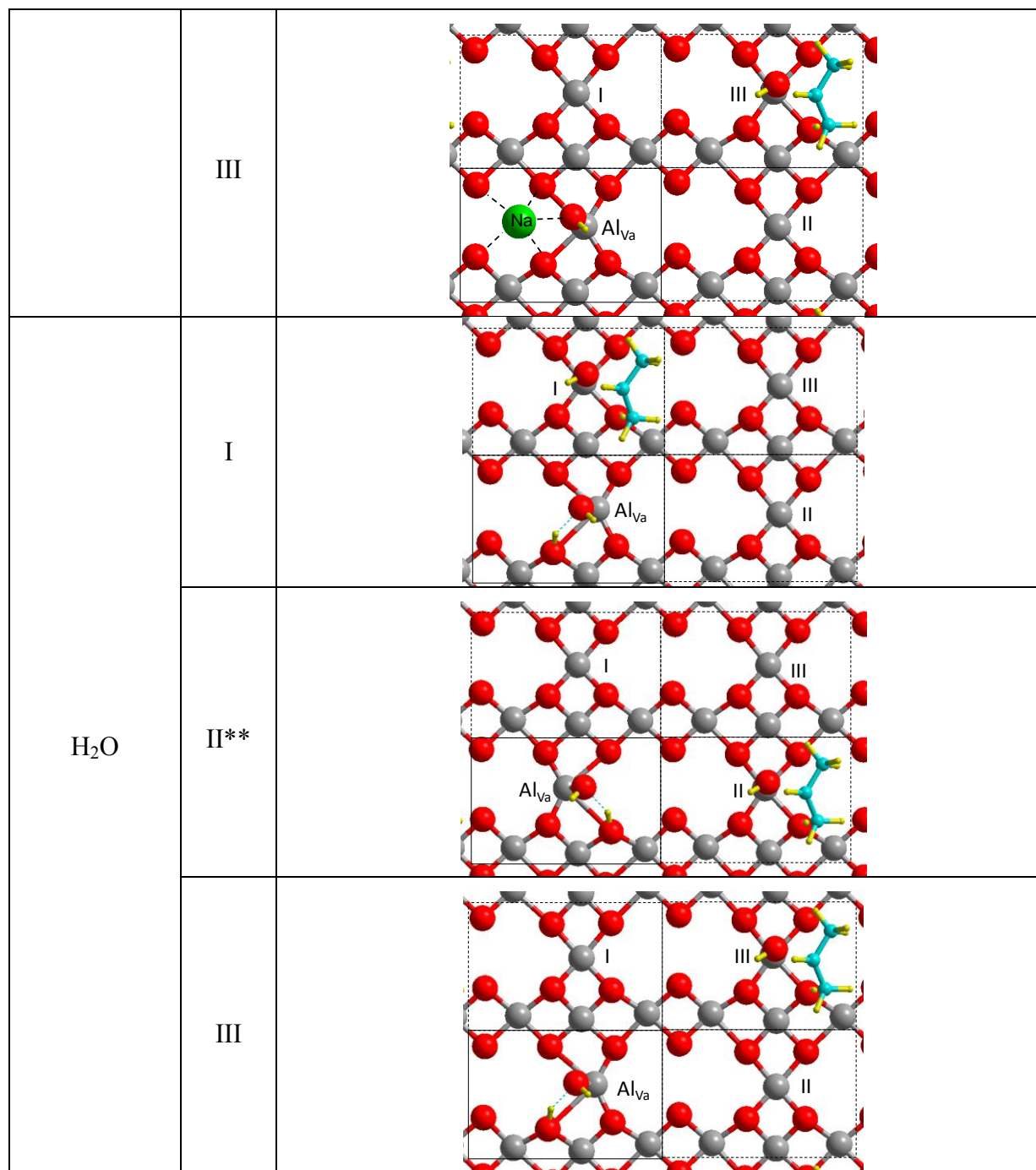


Figure A27 : Activated complexes for the formation of propene from isopropanol on the (100) terminations with co-adsorbed molecules (Na^+ , OH^-) or H_2O .

Remarks :

* For model II, the (a') surface model was employed in order to avoid direct steric interaction between the sodium ion and the isopropanol molecule.

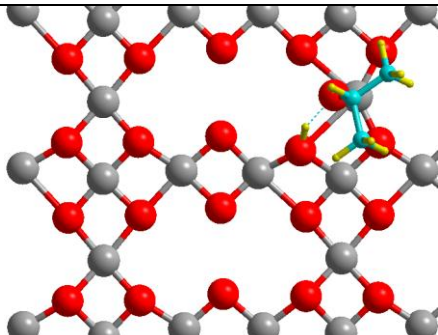
** As for the co-adsorbed NaOH species, the symmetrical structure (b') was employed.

A11- Water and isopropanol dissociation reactions

A11-1- Ion pair separation energy

The energetic of the ion pair separation of a $\{H^+, iPrO^-\}$ species on the γ -alumina surface has been assessed by DFT. From an initial dissociated $\{H^+, iPrO^-\}$ pair, adsorbed on a surface $\{O, Al_{Va}\}$ pair, the H^+ moiety was displaced to neighboring oxygen atoms. Figure A28 shows the different combinations investigated, as well as the energetic difference with the initial state. In any case, the energetic difference between the separated ion pair and the non-separated ion pair is very high (less stable by 58 to 103 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). The diffusion barriers for H^+ from one position to the other have been evaluated using the NEB method. The barrier from the initial state (**0**) to the closest position (**1** or **4**) is very high (180 and 155 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively), while the next steps are less activated (in the range 55 - 120 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

The separation of the ion pair is thus energetically strongly unfavored, and the independent diffusion of the adsorbed H^+ and $iPrO^-$ moieties seems unlikely. For that reason, we did not use a mean-field approach consisting of two independent surface sites (basic oxygen atom and acidic aluminum atom) as performed by Christiansen et al.³¹

	Model	Ei – E0 (kJ/mol)	H^+ - O <i>iPr</i> distance (Å)
0		0	1.59

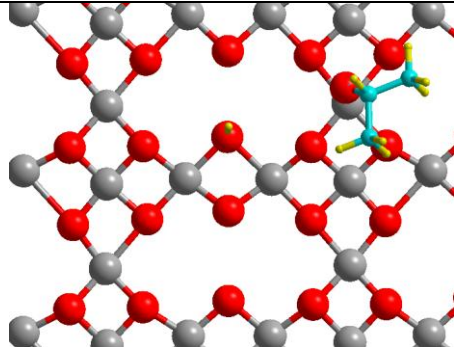
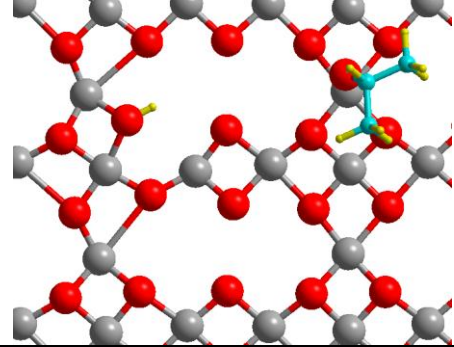
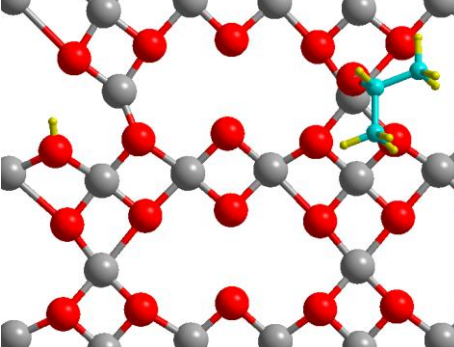
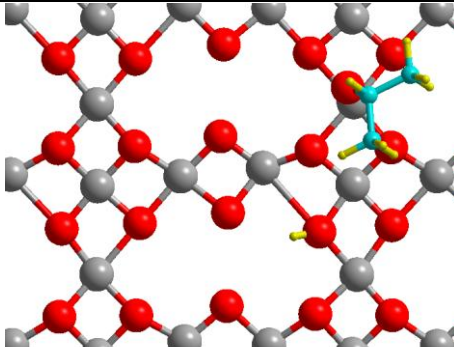
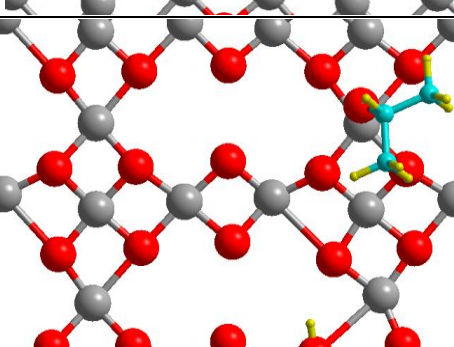
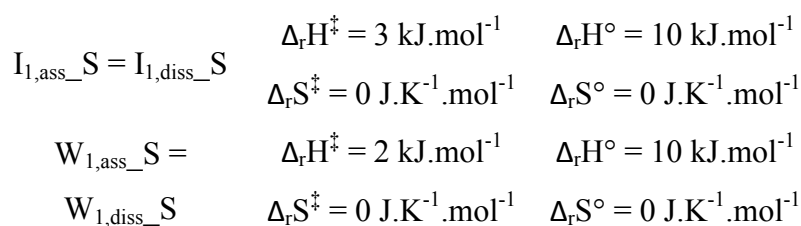
1		+ 103	4.35
2		+82	6.89
3		+87	7.14*
4		+70	5.36
5		+58	4.72*

Figure A28: Molecular models, calculated energy and H^+ - $O\bar{i}Pr$ distance for different separation possibilities of the $\{H^+, iPrO^-\}$ ion pair on the (100) facets of the γ -alumina surfaces. * means that the H^+ ion is closer to the $O\bar{i}Pr$ moiety in the adjacent cell than to the initial $O\bar{i}Pr$ moiety. The distance to the former is indicated.

A11-2- Kinetic modeling implementation

In order to assess whether the dissociation/reassociation of water and isopropanol on Al_{Va} should be taken into account in the kinetic model, we have modified Model 1 (*cf.* Scheme VI-1) in the following way:

- Two adsorption modes are considered for isopropanol and water on Al_{Va} , namely associated and dissociated, respectively noted I_{1,ass_S} and $I_{1,diss_S}$; W_{1,ass_S} and $W_{1,diss_S}$. In both cases, the dissociated form is more stable by 10 kJ.mol^{-1} , while the molar entropies of the two forms are very close and thus considered equal;
- These modes can interchange through the equations :



- Water and isopropanol can only desorb and adsorb from their associated form through the equations $I_{1,ass_S} = S + I$ and $W_{1,ass_S} = S + W$;
- All the other steps are derived from Model 1, with I_{1_S} and W_{1_S} being equivalent to $I_{1,diss_S}$ and $W_{1,diss_S}$, with the same energetic characteristics.

The simulation of the reaction rate dependence toward the initial isopropanol partial pressure and reaction temperature shows no difference with the rates calculated without considering these dissociation/reassociation processes. Indeed, the interconversion reaction between associated and dissociated forms is very fast, so that the two forms are at equilibrium. We calculate that 93 % of the adsorbed isopropanol or water on Al_{Va} are in the dissociated form, while only 7 % are in the associated form, in line with thermodynamic calculations.

We further modified this model by considering that only the associated form can lead to the formation of propene. In this case, as the associated form is 10 kJ.mol^{-1} less stable than the

dissociated form, the activation enthalpy of the propene formation reaction is taken equal to 115 kJ.mol^{-1} instead of 125 kJ.mol^{-1} . No change is observed in the reaction rates, and the calculated activation enthalpy is close to 125 kJ.mol^{-1} (124 kJ.mol^{-1}), and not 115 kJ.mol^{-1} . This indicates that the relevant initial state for the formation of propene is not the closest one in structure (the associated form), but the energetically most stable state (dissociated form), which illustrates the energetic span concept very well.²⁸

Overall, these calculations show that the dissociation/reassociation steps for water and isopropanol are kinetically not relevant, and are therefore omitted in our models.

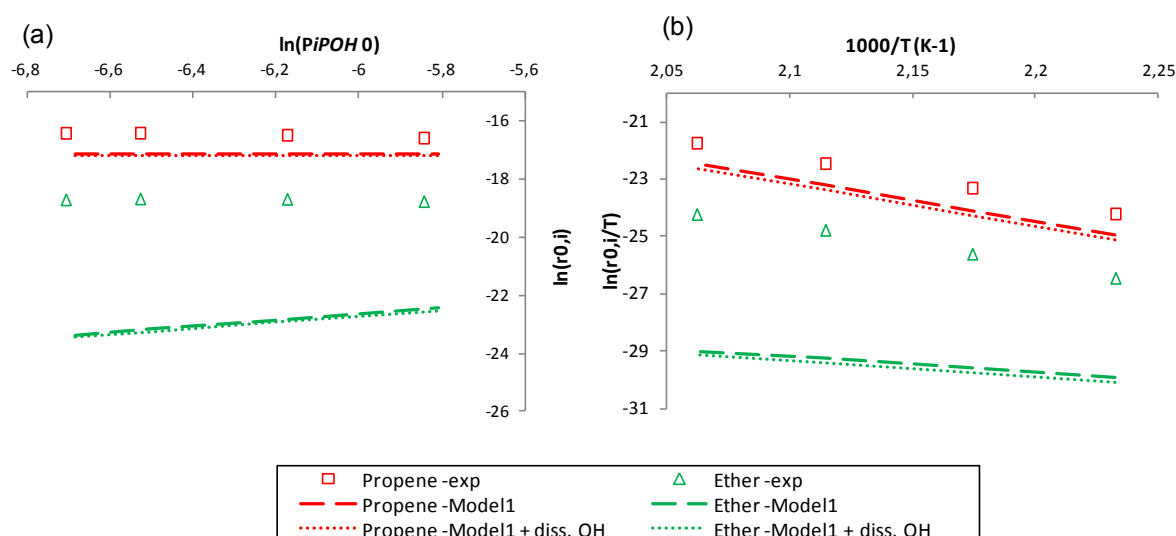
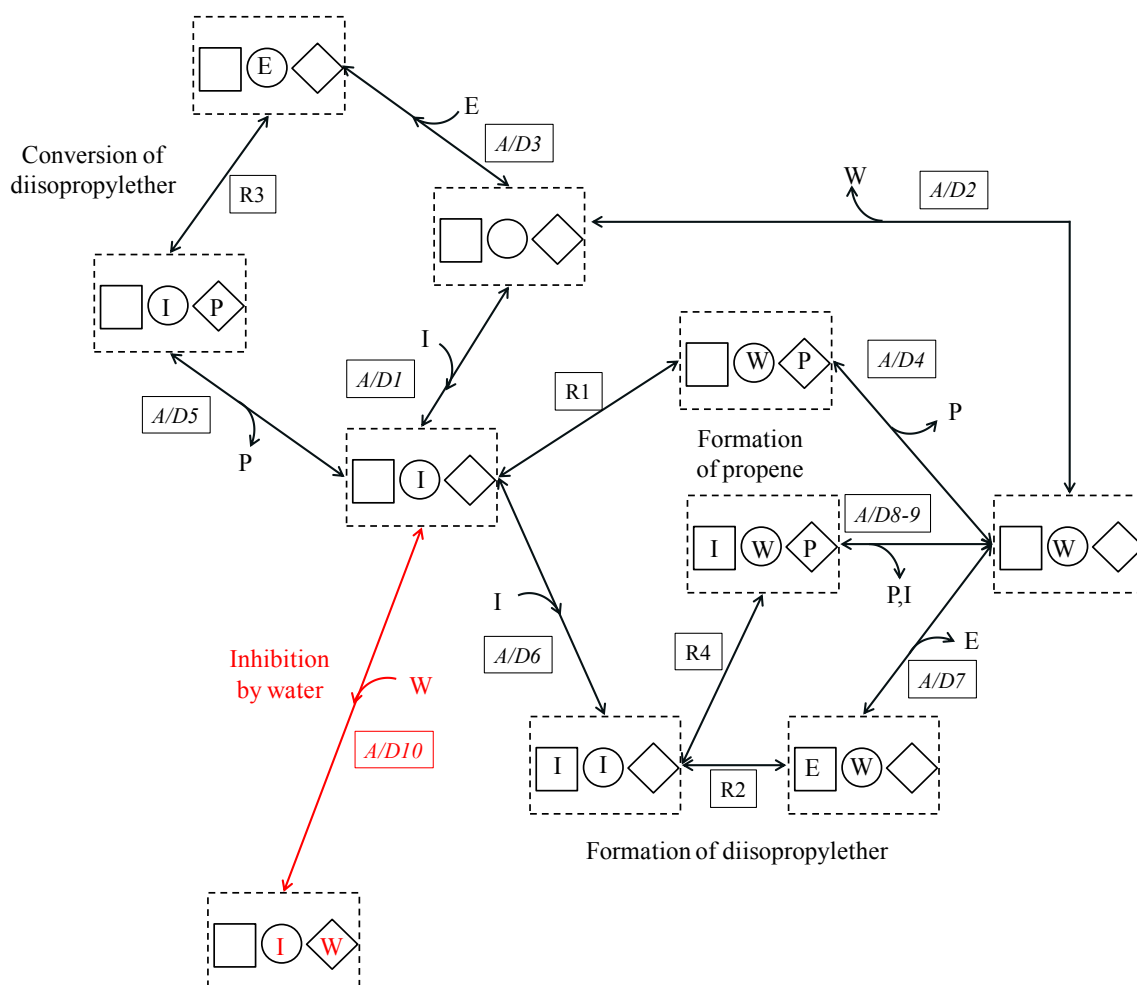


Figure A29: Initial reaction rate dependence with (a) the initial isopropanol partial pressure (flow rate = 57 cc.min^{-1} , $m_{\text{cata}} = 4 \text{ mg}$) (b) the reaction temperature (flow rate = 65 cc.min^{-1} , $m_{\text{cata}} = 4 \text{ mg}$). Experimental data (empty marks), results obtained with Model 1 (cf. Main article, Scheme 1) (dashed line) and with Model 1 taking the dissociation steps into account as described above (dotted line) are displayed.

A12- Kinetic modeling

A12-1- Model 2b (inhibition of both pathways)

We have also built a model that considers that the isopropanol-dimer surface species to inhibit both the formation of propene and diisopropylether (Scheme A1). The inhibition effect for the formation of propene is satisfyingly observed (Figure A30–(a)). However, as can be seen on Figure A30–(b), this model fails to reproduce the increase in diisopropylether selectivity for isopropanol conversions inferior to 30 %: the selectivity to ether continuously decreases when conversion increases.



Scheme A1 : Reaction network where the isopropanol-water dimer inhibits the formation of propene and diisopropylether.

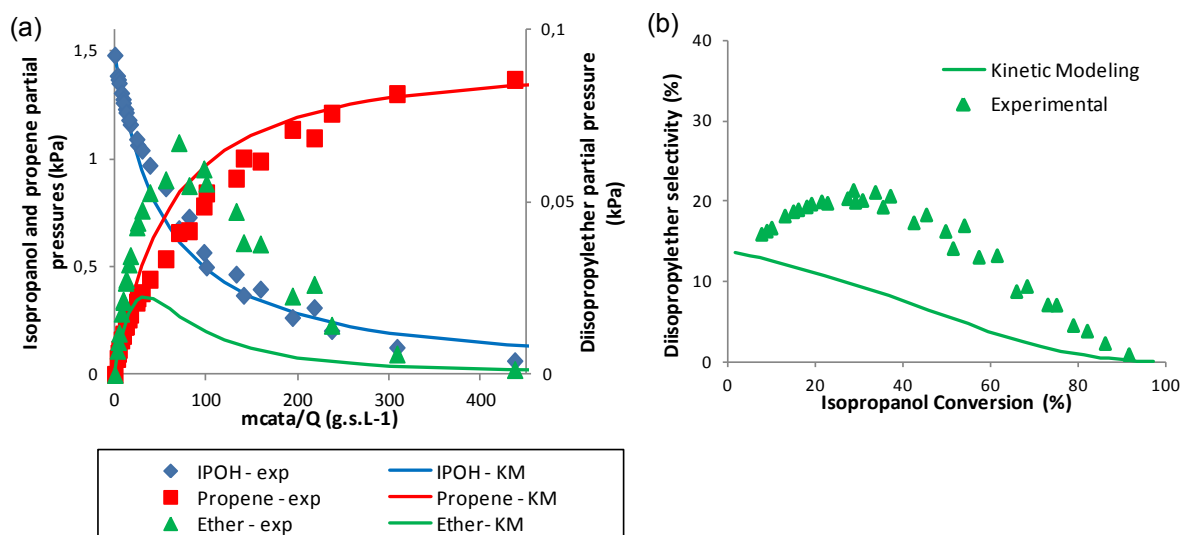


Figure A30 : (a) Evolution of partial pressures with contact time (b) diisopropylether selectivity vs. isopropanol conversion plot, experimental and simulated using the reaction network of Scheme A1 (parameters : see Table VI-7)

A12-2- Analytical equations integration

The partial pressures evolution according to the reduced analytical model was calculated by solving the differential equations system for the partial pressures of the compounds i corresponding to a continuously stirred tank model reactor:

$$\frac{dP_i}{dt} = (P_{i,e} - P_i) \frac{Q}{V_R} + S v_i \frac{RT_R}{V_R} \quad \text{Equation A67}$$

where $P_{i,e}$ the partial pressure in the inlet; P_i is the partial pressure of compound i in the reactor (and thus in the outlet for a CSTR); Q the flow rate (at reaction temperature T_R); V_R the volume of the reactor accessible to the gas-phase; S the total catalyst area; and v_i the molar rate of production per catalyst surface unit of product i , calculated with the three reaction rates r_1 , r_2 and r_3

$$v_{iPOH} = -r_1 - 2r_2 + r_3 \quad \text{Equation A68}$$

$$v_{Propene} = r_1 + r_3 \quad \text{Equation A69}$$

$$v_{DIPE} = r_2 - r_3 \quad \text{Equation A70}$$

$$v_{H2O} = r_1 + r_2 \quad \text{Equation A71}$$

The differential equations system was solved numerically using the classical Runge-Kutta method (RK4) implemented in a home-made Fortran 95 program (140 lines). At the lowest flow rate used for the simulations ($Q_{CNTP} = 2.4 \text{ cc.min}^{-1}$), the solution converged with time steps inferior to $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, and steady-state was reached after 5 s of simulation. This is the more demanding simulation condition, as higher flow rate simulations converge with longer time steps, and steady state is reached in a shorter time.

Références

- (1) Euzen, P.; Raybaud, P.; Krokidis, X.; Toulhoat, H.; Le Loarer, J.-L.; Jolivet, J. P.; Froidefond, C. In *Handbook of Porous Materials*; Wiley-VCH, Ed.; Weinheim, 2002; p. 1591.
- (2) Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. *Mécanique quantique*; Hermann, Ed.; 1997.
- (3) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; Dover, Ed.; 1982.
- (4) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- (5) Kohn, W. In *Electronic Structure of Matter - Wave Functions and Density Functionals*; 1999.
- (6) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- (7) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functionnal Theory of Atoms and Molecules*; Publications, O. S., Ed.; 1989.
- (8) Seminario, J. M.; Politzer, P. *Modern Density Functionnal Theory*; Elsevier, Ed.; 1995.
- (9) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- (10) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- (11) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (12) Lee, C. T.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (13) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
- (14) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- (15) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (16) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; Wiley, Ed.; VIII.; 2005.
- (17) Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 14108–1.
- (18) Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 3059–3065.
- (19) Henkelman, G.; Jonsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978–9985.
- (20) Sheppard, D.; Terrell, R.; Henkelman, G. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 134106.
- (21) Mills, G.; Jonsson, H.; Schenter, G. K. *Surf. Sci.* **1995**, *324*, 305.

-
- (22) Jonsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W. In *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*; Scientific, W., Ed.; 1998.
- (23) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901–9904.
- (24) Tetrode, H. *Ann. Phys.* **1912**, *343*, 434–442.
- (25) Tetrode, H. *Ann. Phys.* **1912**, *344*, 255–256.
- (26) Sackur, O. *Ann. Phys.* **1913**, *345*, 67–86.
- (27) Shattuck, T. W. Rotational Constant Calculator
<http://www.colby.edu/chemistry/PCChem/scripts/ABC.html>.
- (28) Amatore, C.; Jutand, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254–278.
- (29) Kozuch, S.; Shaik, S. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 101–110.
- (30) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2002**, *211*, 1–5.
- (31) Christiansen, M. A.; Mpourmpakis, G.; Vlachos, D. G. *J. Catal.* **2015**, *323*, 121–131.